Über
Nitroharnstoff, Nitrourethan
und das
Nitramid.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Arthur Lachman
aus San Francisco.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3
1895.

Über
Nitroharnstoff, Nitrourethan
und das
Nitramid.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Arthur Lachman
aus San Francisco.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3
1895.

Meinen Eltern
in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. J. Thiele, unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat von Baeyer für das freundliche Interesse das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	
Eigenschaften der Nitramine	10
Nitroharnstoff	11
Nitrourethan	13
Nitramid	15
Bildung von Nitrosaminen	19
Nitrosourethan	20
Experimenteller Theil	
Nitroharnstoff	23
Nitrierung von Alkylharnstoffen	27
Nitrourethan	29
Nitrocarbaminsaures Kalium	37
Nitramid	38
Nitrosoharnstoff	44
Nitrosourethan	45

Inhalt

Über Nitroharnstoff, Nitrourethan und das Nitramid.

Bekanntlich ist es Franchimont, dem Entdecker der Nitramine, nie gelungen, durch direkte Nitrierung von Säureamiden primäre Nitramine zu erhalten. Er fand, dass primäre wie auch sekundäre Amide zwar nitriert wurden, dass aber die entstandenen primären Nitramine sich immer vollständig zersetzten. So erhielt er aus Harnstoffnitrat[1]) genau je ein Molekül Stickoxydul, Kohlensäure und Ammoniak; und ähnlich verlief die Reaktion zwischen Salpetersäure und Urethan[2]), sowie verschiedenen anderen Säureamiden. Franchimont arbeitete mit einem grossen Überschusse[3]) wasserfreier Salpetersäure. Wendet man aber Salpeterschwefelsäure an, so sind die primären Nitramine speziell der Kohlensäure äusserst leicht zu erhalten[4]).

In letzter Zeit hat Bamberger[5]) die Nitrate von Aminbasen durch Essigsäureanhydrid in Alkylnitramine verwandelt. Diese Methode ergänzt die Methode des Nitrierens mit Salpeterschwefelsäure in sehr wünschenswerter Weise: nämlich in solchen Fällen, wo ein grosser Überschuss von Mineralsäure auf das entstandene Nitramin zerstörend einwirkt, oder wo (wie eben bei den Aminbasen) die überschüssige Schwefelsäure die Amidogruppe gegen den Angriff der Salpetersäure schützt.

Eingehend untersucht wurden Nitroharnstoff, und vor Allem Nitrourethan, durch dessen Abbau es gelungen ist, das Nitramid, NH_2NO_2, die Stammsubstanz aller Nitramine, darzustellen.

---

1) Rec. Trav. chim. **2**, 96; **3**, 219.

2) l. c. **2**, 96.

3) Vgl. Revue Scientifique, April **1890**, über die theoretische Begründung seiner Arbeitsmethode.

4) Vorläuf. Mitteil. Ber. **27**, 1519.

5) Ber. **28**, 399, 535.

6) Vorläuf. Mitteil. Ber. **27**, 1909.

Theoretischer Teil.

Nach ihrer Bildung und ihren Eigenschaften besitzen Nitroharnstoff und Nitrourethan die Formeln:

Die Möglichkeit ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass diese Körper Imidosalpetersäurederivate sind von der Constitution:

Die vorliegende Untersuchung kann zu dieser Frage nichts Entscheidendes beitragen. Bedenkt man jedoch, dass die primären Nitramine sich analog den sekundären verhalten, die doch zweifellos Nitrokörper sind; ferner dass bei der Diazobenzolsäure [1]) Bamberger die Formel eines Phenylnitramins äusserst wahrscheinlich gemacht hat:

$$C_6H_5NH.NO_2$$

so hat man wenig Grund, von der üblichen Nitraminformel abzugehen. Immerhin kann man mit einiger Sicherheit annehmen, dass die primären Nitramine im Sinne beider Formeln tautomer reagieren können. So scheinen bei der Alkylierung des Nitrourethans (vgl. daselbst) zwei Ester gebildet zu werden; und von dem Phenylnitramin hat Bamberger [2]) zwei Methylester erhalten, denen er die Formeln

$$C_6H_5N(CH_3)NO_2 \text{ und } C_6H_5N:NO.O(CH_3)$$

zuerteilt. Auch erwähnt Franchimont [3]) neuerdings, dass man aus den Alkylnitraminen zwei isomere Ester erhalten kann.

Reine wasserfreie Salpetersäure zersetzt die neuen Nitramine schon bei Zimmertemperatur: den Nitroharnstoff sofort, das Nitroure-

---

1) Ber. **27**, 359.
2) l. c. 362.
3) Rec. trav. chim. **13**, 322.

than etwas langsamer. Es erklärt sich so, dass Franchimont nur die Zersetzungsprodukte dieser Körper erhielt.

Auch von konzentrierter Schwefelsäure werden die Nitramine bei gelindem Erwärmen oder auch schon bei Zimmertemperatur gespalten, unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul. Daneben entsteht aber immer auch Salpetersäure, welche durch die Eisenvitriolreaktion äusserst deutlich nachweisbar ist. Diese Bildung von Salpetersäure ist charakteristisch für alle Verbindungen, welche die Gruppe $=N.NO_2$ enthalten: Nitroharnstoff, Nitrourethan, Nitroguanidin, Nitrodicyandiamidin und Nitrobiuret[1]), Methylnitramin, Dimethylnitramin, nitro carbaminsaures Kalium und das Nitramid geben alle die „Nitraminreaktion". Bei dem Phenylnitramin konnte die Bildung von Salpetersäure nicht nachgewiesen werden, da dieser Körper die Schwefelsäure sofort tiefschwarz färbt; ohnehin lagert sich die Diazobenzolsäure durch Mineralsäuren sehr leicht in Nitranilin um. Nitrokörper, welche die Gruppe NO_2 an Kohlenstoff gebunden enthalten, geben beim Erwärmen mit Schwefelsäure keine Spur Salpetersäure: Nitromethan, Nitrobenzol, Pikrinsäure, o-, m- und p-Nitranilin. Diese Reaktion kann mit wenigen Centigrammen Substanz ausgeführt werden und bietet eine schnelle und sichere Entscheidung, ob ein Körper an einem Stickstoffatom nitriert ist oder nicht.

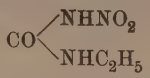
Obwohl nun alle Nitramine bei der Spaltung mit Schwefelsäure Salpetersäure liefern, verhalten sie sich verschieden bei der Spaltung mit Kalilauge. Nitroharnstoff, Nitrourethan, überhaupt alle Nitramine deren Gruppe $NHNO_2$ an Carboxyl gebunden ist, die also leicht Nitramid, NH_2NO_2, abspalten, liefern dabei keine Spur Salpetersäure, auch nicht bei der Spaltung ihrer Schwermetallsalze. Dagegen sind Nitramine vom Typus $R.NHNO_2$ resp. $R_2.NO_2$, wo R ein Kohlenwasserstoffradikal ist, gegen Kalilauge sehr beständig, werden aber bei hoher Temperatur in Amin und Salpetersäure gespalten. Constatiert wurde dieses Verhalten am Methyl- und Dimethylnitramin; an dem Diazobenzolsäureester ist es schon früher von Bamberger[2]) nachgewiesen worden.

Nitroharnstoff ist eine starke einbasische Säure, die neutrale Alkalisalze bildet und Essigsäure aus ihren Salzen verdrängt. Es ist also eine stärkere Säure wie das Methylnitramin $CH_3NH.NO_2$, dessen Kaliumsalz[3]) alkalisch reagiert; dieser Unterschied ist bedingt durch

1) Ber. **27**, 1520.
2) Ber. **27**, 371.
3) Rec. trav. chim. **13**, 310.

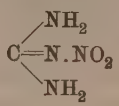
die stark negative Carboxylgruppe. Im festen Zustande ist Nitroharnstoff sehr beständig; er wird aber leicht von Wasser, Säuren und besonders Alkalien gespalten. Charakteristisch ist die Bildung eines in Salpetersäure sehr schwer löslichen Mercurisalzes. Überhaupt scheinen die Nitramine eine grosse Neigung zur Bildung schwer löslicher Mercurisalze zu besitzen (vgl. beim Nitramid selbst). Gegen Oxydationsmittel ist Nitroharnstoff sehr beständig; von freier unterchloriger Säure wird er jedoch angegriffen, wobei Spuren von Nitramid gebildet werden. Die für die Reduktion des Nitroguanidins angewandte Reduktionsmethode liefert Semicarbazid in sehr mangelhafter Ausbeute. Die Alkylierung des Nitroharnstoffs durch Einwirkung von Jodmethyl auf seine Salze führte zu keinen Resultaten; es entstanden zwar unter den verschiedensten Bedingungen geringe Mengen verschiedenartiger Produkte; dieselben konnten aber nicht rein isoliert oder überhaupt in genügender Quantität erhalten werden.

Von substituirten Harnstoffen wurde Aethyl-Harnstoff nitriert. Er liefert ein Mononitroderivat in vorzüglicher Ausbeute, und zwar entsteht merkwürdigerweise ausschliesslich der symmetrische Nitroaethylharnstoff:



Von dem isomeren unsymmetrischen Körper konnte keine Spur aufgefunden werden.

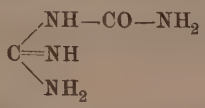
Aus den eingehenden Untersuchungen Franchimonts liesse sich folgern, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure vorzugsweise Amidogruppen nitriert werden. Zwar spricht Franchimont diesen Satz nirgends aus; doch erteilt er dem Nitroguanidin[1]) die symmetrische sekundäre Nitraminformel:



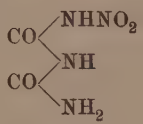
Aus rein chemischen Gründen kam Thiele[2]) zu der bekannten unsymmetrischen Struktur; doch gab er diese Constitution mit Vorbehalt an, weil bei derartigen Guanidinderivaten Tautomerie möglich ist. Die Bildung des symmetrischen Nitroaethylharnstoffs scheint nun zu beweisen, dass bei der Nitrierung von Körpern, welche sowohl Amid wie Amidgruppen enthalten, primäre Nitramine entstehen. Dieselbe

1) Rec. trav. chim. **10**, 231.
2) Ann. d. Chem. **270**, 2.

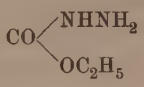
Erfahrung findet sich bei der Nitrierung des Dicyandiamids.[1]) Die Untersuchung dieser Nitrierung durch Herrn Uhlfelder hat gezeigt, dass der Guanidinrest gar nicht angegriffen wird. Das Dicyandiamid geht zuerst durch Wasseraufnahme in Dicyandiamidin über:



und diese wird nun an der neuentstandenen —$CONH_2$-Gruppe nitriert. Auch das Nitrobiuret[2]) ist nach Herrn Uhlfelder[3]) ein primäres Nitramin:



Nitrourethan ist ebenfalls eine starke Säure, die wie Nitroharnstoff neutrale Salze bildet. Sein Ammoniaksalz ist viel beständiger als das des Methylnitramins,[4]) welches schon an der Luft sein Ammoniak verliert. Gegen Wasser ist Nitrourethan bei weitem weniger empfindlich als Nitroharnstoff, und seine Alkalisalze können sogar kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Von überschüssigem Alkali wird es fast augenblicklich vollkommen zerstört. Durch Reduktion geht es leicht in ein Hydrazinkohlensäureester über:



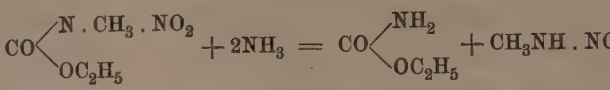
der leicht in Form seiner Benzahldehydverbindung isoliert werden kann; er wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Die Methylierung des Nitrourethans gelingt leicht mit dem Silbersalz; das Kaliumsalz liess sich nur bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung alkylieren. Der so erhaltene Nitrourethanmethylester,[5]) ein farbloses Öl, wurde nicht näher als solcher untersucht, sondern nach der eigenthümlichen von Franchimont entdeckten Reaktion in Ätherlösung mit Ammoniak gespalten. Er lieferte dabei

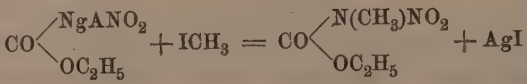
---

1) Ber. **27**, 1520.
2) l. c.
3) Privatmitteilung.
4) Rec. trav. **7**, 354.
5) Vgl. Rec. trav. **13**, 309.

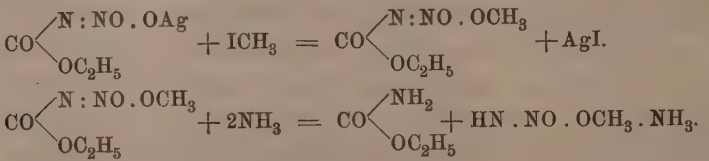
Urethan und das von Franchimont aus Methylurethan erhaltene Methylnitramin[1]):



Bei der Alkylierung des Silbersalzes tritt also die Alkylgruppe an das Stickstoffatom:

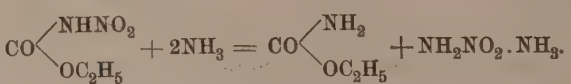


das Nitrourethan reagiert nach der Nitraminformel. Daneben entsteht aber in äusserst geringer Menge ein gelbliches Öl, welches nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Nach qualitativen Versuchen scheint es der isomere Sauerstoffmethylester des Nitramids (Imidomethylnitrat) zu sein, entstanden nach folgenden Reaktionen:



Beim gelinden Erwärmen mit Alkali liefert es viel Stickoxydul, während das N-Methylnitramin stundenlang mit Kali ohne Veränderung gekocht werden kann. Bei der Alkylierung der Diazobenzolsäure hat Bamberger[2]) zwei isomere Ester erhalten, von welchen der Sauerstoffester sich auch durch seine Zersetzlichkeit auszeichnet.

Analog der Spaltung des Methylnitrourethans verläuft die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Nitrourethan selbst; aber dem entsprechend, dass das Nitrourethan eine starke Säure ist, geht diese Spaltung schwieriger vor sich als bei den neutralen Estern. In Ätherlösung bewirkt Ammoniak einfach die Fällung des Nitrourethanammoniaksalzes; ein Überschuss von konzentriertem wässerigen Ammoniak wirkt jedoch langsam ein im Sinne der Gleichung:



Das entstandene Nitramid wird aber sofort vom vorhandenen Ammoniak vollständig zersetzt. Anilin bewirkt eine ganz analoge Spaltung; bei

---

1) Rec. trav. **7**, 354.
2) Ber. **27**, 362.

gelindem Erwärmen tritt Reaktion ein unter Bildung von Phenylurethan; auch hier wird das entstandene Nitramid sofort zerstört:

$$CO\begin{matrix}NHNO_2\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + N_2O + H_2O$$

und es entweicht massenhaft Stickoxydul.

Durch besonders vorsichtige Verseifung des Nitrourethans entsteht die Nitrocarbaminsäure, die zwar an sich ganz unbeständig ist, jedoch leicht in Form ihres Kaliumsalzes isoliert werden kann:

$$CO\begin{matrix}NHNO_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = CO\begin{matrix}NKNO_2\\OK\end{matrix} + H_2O + C_2H_5OH.$$

Das nitrocarbaminsaure Kalium ist sehr zersetzlich. Erwärmt man es schwach an nur einer Stelle, so zerfällt es unter geringem Verpuffen in Stickoxydul und Kaliumkarbonat; die Zersetzung pflanzt sich dann rasch durch die ganze Masse unter sehr starker Erhitzung:

$$CO\begin{matrix}NKNO_2\\OK\end{matrix} = CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + N_2O.$$

Mit Wasser übergossen, braust das Salz sofort auf. Die Gasentwicklung verläuft in zwei Stadien; zuerst entweicht Kohlensäure; dann, nach einer Pause von wenigen Sekunden, beginnt eine Entwicklung von Stickoxydul, wobei die Flüssigkeit deutlich warm wird. Die Flüssigkeit enthält dann neben wenig Kaliumcarbonat viel Ätzkali.

Trägt man das nitrocarbaminsaure Kalium in verdünnte Mineralsäuren ein, so zerfällt die freiwerdende Nitrocarbaminsäure in Kohlensäure und Nitramid:

$$CO\begin{matrix}NKNO_2\\OK\end{matrix} + H_2SO_4 = K_2SO_4 + CO_2 + NH_2NO_2.$$

Das Nitramid ist ein äusserst zersetzlicher Körper, der schon beim Aufbewahren und sonst durch die geringste Veranlassung in Wasser und Stickoxydul zerfällt:

$$NH_2NO_2 = H_2O + N_2O.$$

Es findet sich hier ein eigentümlicher Fall anorganischer Strukturisomerie vor. Für das Nitramid kommt nach seiner Entstehung und seiner Fähigkeit, die „Nitraminreaktion“ zu liefern, nur die Formel NH_2NO_2, resp. die der tautomeren Imidosalpetersäure NH:NO:OH, in Betracht. Die untersalpetrige Säure besitzt nun nach der Unter-

suchung von Zorn[1]) höchst wahrscheinlich die Formel HON:NOH. Beide Isomeren sind starke zweibasische Säuren: und damit wäre die Ähnlichkeit beinahe erschöpft; in ihrem sonstigen chemischen Verhalten besteht eine ausserordentliche Verschiedenheit. So ist die freie untersalpetrige Säure ziemlich unbeständig, liefert aber Ester und beständige Salze; das freie Nitramid dagegen ist ein ziemlich haltbarer Körper, dessen Salze unglaublich unbeständig sind, und von dem die Ester direkt nicht zu erhalten waren. Bemerkenswert ist noch, dass beide Verbindungen dieselben Zersetzungsprodukte liefern, nämlich Stickoxydul und Wasser.

Das Nitramid ist schon lange ein Ziel der Chemiker gewesen. Nach Analogie der Alkylnitramine hofften sie dasselbe in alkalischen Lösungen aufzufinden. Hinsberg[2]) vermutete, dass das Nitramid überhaupt nur in alkalischen Lösungen beständig sein würde. Franchimont[3]) erwartete es bei der Spaltung des Nitroguanidins mit Natriumaethylat zu erhalten. Es war daher um so überraschender, als sich herausstellte, dass das Nitramid nicht nur von ätzenden Alkalien, sondern auch von Carbonaten, Ammoniak, Borax, Anilin, sogar von Natriumacetat, fast augenblicklich in Stickoxydul und Wasser gespalten wird. Diese Abspaltung von Stickoxydul kann als Nachweis für die Gegenwart von Nitramid dienen und verläuft quantitativ. Es wird dabei nicht die geringste Spur Salpetersäure gebildet.

Man könnte aus diesem Verhalten folgern, dass Salze des Nitramids nicht beständig seien. Und in der That ist dies fast der Fall. Mit der einzigen Ausnahme eines in Salpetersäure schwer löslichen Mercurisalzes konnten keine Nitramidsalze zur Analyse gebracht werden. Das Ammoniaksalz verflüchtigt sich spurlos in wenigen Sekunden, das Kaliumsalz zersetzt sich noch schneller. Auch saure Alkalisalze sind nicht zu erhalten. Das Nitramidquecksilber ist sehr unbeständig und konnte nicht rein erhalten werden. Seine Analyse stimmt annähernd auf die Formel: $HgN.NO_2$.

Die grosse Unbeständigkeit der Nitramidsalze macht die eigenartige Zersetzung des nitrocarbaminsauren Kaliums durch Wasser verständlich. Die erste Reaktion besteht offenbar darin, dass Nitramidkalium und Kohlensäure entstehen:

---

1) Ber. **11**, 1630.
2) Ber. **25**, 1195.
3) Rec. trav. **10**, 234.

$$CO\begin{matrix}OK\\NKNO_2\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}H_2CO_3\\\end{matrix} + NK_2NO_2.$$

Es beweist das Entweichen von Kohlensäure, dass das Nitramid auch in seinen nicht fassbaren Alkalisalzen als zweiwertige Säure fungiert; es müsste sonst Kaliumbicarbonat gebildet werden:

$$CO\begin{matrix}NKNO_2\\OK\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix} + NHK.NO_2.$$

Die zweite Reaktion ist dann der Zerfall des Nitramidkaliums in Stickoxydul und Ätzkali:

$$NK_2NO_2 + H_2O = N_2O + 2KOH.$$

Durch Reduktion wird das Nitramid in Diamid, $NH_2 - NH_2$, übergeführt. Es ist nicht gelungen, Derivate des Nitramids direkt zu erhalten. Von Brom wird es langsam zersetzt, ebenso von Acetylchlorid. Mit Phenylcyanat reagiert es nicht. Phosphoroxychlorid wirkt nicht ein. Auch gelang es nicht, durch Methylierung des Quecksilbersalzes irgend etwas zu erhalten.

Die merkwürdige Angabe des Herrn Mathieu-Plessy, beim Schmelzen von Ammoniumnitrat mit Oxalsäure[1]) das Nitrat einer Base NH_2NO_2 erhalten zu haben, liess es wünschenswert erscheinen, zu prüfen, ob das Nitramid sich wie eine Base verhält. Es wurde daher Salzsäuregas stundenlang in eine Benzollösung des Nitramids eingeleitet; es schied sich kein salzsaures Salz aus und beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb unverändertes Nitramid zurück. Auch konnte kein Nitrat des Nitramids erhalten werden: dasselbe wird von wasserfreier Salpetersäure sofort zersetzt.

Es ist gelungen, das Nitramid anorganisch darzustellen, wiewohl nicht nach der Methode von Mathieu-Plessy. Die Imidosulfonsäure

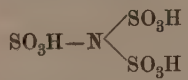
$$NH\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}$$

---

1) Der Kürze wegen sei die ganze Mitteilung hier vollständig wiederholt: Compt. rend. 111 (1890), 354. M. E. Mathieu-Plessy adresse une Note: „Sur la transformation du nitrate d'ammonium fondu en nitrate d'un nouvel alcali fixe oxygéné."

Selon l'auteur, dans la préparation de l'acide oxamique et de l'oxamide par l'intervention de l'azotate d'ammonium fondu, il se forme un troisieme produit, qui est un azotate d'un nouvel alcali fixe. Cet alkali fixe est une ammoniaque substituée: c'est la monamide nitrique ou nitramide. On peut la nommer azotylamine; son nitrate sera le nitrate d'azotylammonium.

gibt mit Salpeterschwefelsäure Nitramid. Es liegt hier der erste Fall einer rein anorganischen Nitrierung vor. Es eignet sich diese Synthese nicht zur Darstellung des Nitramids, denn die Ausbeuten sind gering, wohl wegen der etwas gewaltsamen Behandlung; auch wirkt die nicht zu vermeidende freie Salpetersäure rasch zerstörend auf den Körper. Die Nitrilosulfonsäure

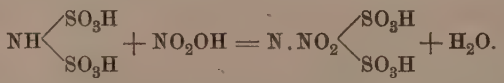


liefert auch etwas Nitramid; nicht aber die Amidosulfonsäure

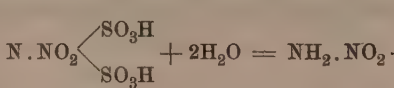
$$NH_2.SO_3H.$$

Diese letztere Verbindung wird zwar nitriert, wie an der lebhaften Gasentwicklung zu erkennen ist; aber es lässt sich kein Nitramid isolieren.

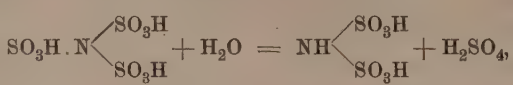
Die obigen Reaktionen sind höchst wahrscheinlich wie folgt zu formulieren:



Die Nitramindisulfonsäure zerfällt dann beim Verdünnen mit Wasser:



Die Nitrilosulfonsäure geht wahrscheinlich zuerst durch die konzentrierte Schwefelsäure in Imidosulfonsäure über:



welche dann wie eben gezeigt nitriert und gespalten wird.

Die Amidosulfonsäure liefert wahrscheinlich zuerst die Nitraminsulfonsäure:

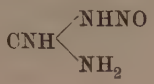
$$NH.NO_2.SO_3H;$$

diese scheint aber viel unbeständiger zu sein, wie die Nitramindisulfonsäure, denn sie geht schon in der Schwefelsäurelösung sofort auseinander.

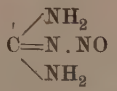
Es wurden auch andere anorganische Synthesen versucht, jedoch ohne Erfolg; die Einzelheiten sollen im experimentellen Teil besprochen werden.

Nitrosamine der Kohlensäure.

Bei der Reduktion des Nitroguanidins zu Amidoguanidin hat Thiele[1]) als Zwischenprodukt einen Körper erhalten, den er als Nitrosoguanidin ansah und dem er die Struktur



erteilte. Eine solche Formel war damals ungewöhnlich, und scheint vielfachen Zweifeln begegnet zu sein. Seitdem sind die Isodiazoverbindungen entdeckt und als primäre Nitrosamine erkannt worden; aber solche Körper fehlten in der Fettreihe, mit Ausnahme eben des Nitrosoguanidins; bei diesem Körper ist immerhin eine tautomere Formel



denkbar, obwohl bei der fast zweifellosen Assymmetrie des Nitroguanidins nicht sehr wahrscheinlich.

Es scheint nun, dass das Auftreten von Nitrosoverbindungen bei der Reduktion der Nitramine eine allgemeine Reaktion ist. Bei der Reduktion des Nitroharnstoffs gelang es allerdings nicht, den Nitrosoharnstoff zu isolieren; aber seine Gegenwart in der Lösung liess sich mit ziemlicher Sicherheit nachweisen. Dagegen war es leicht, das Nitrosourethan zu isolieren und näher zu untersuchen.

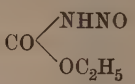
Diese Nitrosamine sind meistens besonders zersetzliche Körper, und es ist ihrem Auftreten zuzuschreiben, dass die Reduktion der primären Nitramine im allgemeinen sehr schlechte Ausbeuten liefert. Die beim Nitroguanidin angewandte Reduktionsanordnung, welche auf die Beständigkeit des Nitrosoguanidins beruht, lässt sich daher bei anderen Nitraminen nicht verwerten.

Franchimont[2]) hat ganz neuerdings versucht, das Methylnitramin in Methylhydrazin überzuführen, jedoch mit sehr unzufriedenstellenden Resultaten. Er führte die Reduktion in der Weise aus, dass er in eine Lösung von Methylnitramin und Essigsäure Zinkstaub in kleinen Portionen eintrug. Die Bedingungen waren so für das Auftreten einer Nitrosoverbindung, des Nitrosomethylamins, sehr günstig. Die Untersuchungen von v. Pechmann[3]) zeigen nun,

1) Ann. **273**, 133.
2) Rec. trav. **13**, 314.
3) Ber. **27**, 1888.

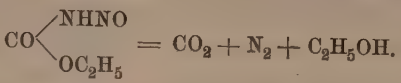
dass dieses sich sofort in Diazomethan umwandeln wird, welches seinerseits mit Wasser[1]) in Methylalkohol und Stickstoff zerfällt. Es erklärt sich so, dass Franchimont fast ausschliesslich diese Körper als Reduktionsprodukte erhielt. Er nimmt an, dass der nascierende Wasserstoff das Methylnitramin in Methylamin und salpetrige Säure spaltet, welche dann mit einander reagieren; aber eine solche Annahme ist ziemlich unwahrscheinlich, und besitzt gar keine Analoga.

Nitrosourethan,

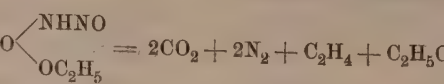


ist eine starke Säure,[2]) deren Alkalisalze neutral reagieren; die Lösung derselben zersetzt sich aber sehr rasch, und reagiert dann schwach alkalisch. Der Körper und seine Salze sind in Lösung wie auch im festen Zustande intensiv gelb gefärbt. Durch Reduktion geht das Nitrosourethan in den Hydrazinkohlensäureester über, durch Oxydation mit Permanganat in Nitrourethan. Mit Schwefelsäure und Phenol gibt es die Liebermann'sche Reaktion.

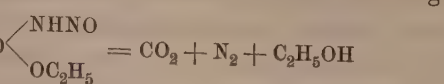
Nitrosourethan wird von Alkalien und Mineralsäuren momentan zersetzt. Mit Alkalien verläuft diese Zersetzung quantitativ nach der Gleichung:



Zersetzt man den Körper mit Säuren oder erwärmt die wässerige Lösung für sich, so erhält man neben der Kohlensäure nicht ein Molekül, sondern quantitativ anderthalb Moleküle Gas. Dieses weitere halbe Volumen Gas ist Aethylen. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten des Nitrosourethans lässt noch nicht bringen. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



welche sich zerlegen lässt in die beiden Gleichungen:



---

1) In alkoholischer Lösung lässt sich Diazomethan zu Methylhydrazin reduzieren (v. Pechmann, Ber. **28**, 859).

2) Wie durch einen direkten Versuch konstatiert wurde, reagiert auch das freie p-Nitroisodiazobenzol deutlich sauer.

III. $CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_4\end{matrix} = CO_2 + N_2 + C_2H_4 + H_2O.$

Man könnte hiernach vermuten, dass das Nitrosourethan überhaupt dimolekular sei; es besitzt aber das einfache Molekulargewicht.

Das Gas enthält weiter sehr geringe Mengen Stickoxydul, dessen Ursprung auch rätselhaft ist. Zwar kann man sich eine Reaktion formulieren:

$$CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_5\end{matrix} = NO_2 + CO\begin{matrix}H\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Aber obwohl die Kohlensäurebestimmungen ein kleines Manco an Kohlensäure aufweisen, konnte die gänzliche Abwesenheit von Ameisensäure oder Ameisenäther nachgewiesen werden.

Neben der Zersetzung des Nitrosourethans durch verdünnte Säuren oder Wasser nach obigen Gleichungen tritt dabei noch eine dritte Reaktion auf; es wird nämlich salpetrige Säure abgespalten, wenn auch in verschwindend kleinen Mengen:

$$CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix} + N\overline{O}H\overline{O}.$$

Viel salpetrige Säure kann überhaupt unmöglich auftreten, da es sofort mit dem gleichzeitig gebildeten Urethan reagieren muss.

Das Nitrosourethan gewinnt an Interesse dadurch, dass es ein echtes primäres Nitrosamin der Fettreihe, ein aliphatisches Analogon der Isodiazoverbindungen ist; bei dem Nitrosoguanidin ist dies wegen der möglichen Tautomerie der Guanidinderivate nicht ganz sicher. Beweise, dass das Nitrosourethan wirklich ein Nitrosamin ist, sind 1. die gelbe Farbe, 2. seine Bildungsweise und stark sauren Eigenschaften, 3. die Bildung von salpetriger Säure[1]) und die Liebermann'sche Reaktion. Versuche, es in die Diazoform

$$CO\begin{matrix}N:NOH\\OC_2H_5\end{matrix}$$

umzulagern, sind immer erfolglos gewesen; es gelingt unter keinen Umständen, das Nitrosourethan mit R-Salz oder Naphthionsäure zu kuppeln, weder in wässeriger, saurer, noch alkalischer Lösung. Immer

1) Eine ganz analoge Spaltung erleidet das p-Nitroisodiazobenzol beim Behandlen mit Wasserdampf (vgl. Ber. **28**, 173). Auch hier ist die Menge der gebildeten salpetrigen Säure nicht sehr gross, weil dieselbe mit dem gleichzeitig entstandenen p-Nitranilin weiter reagiert, unter starker Verharzung.

tritt vollkommene Zersetzung ein, niemals wird ein Farbstoff gebildet. Ob die Diazoform überhaupt nicht entsteht, oder ob sie sich schneller zersetzt als sie reagieren kann, darüber lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Die grosse Beständigkeit der Isodiazoform steht im Einklang mit den Erfahrungen über die aromatischen Isodiazoverbindungen. Diese sind auch um so beständiger, je negativer das damit verbundene Radikal ist. Da für die aromatischen Isodiazoverbindungen immerhin die Nitrosaminformel die wahrscheinlichste ist, so gewinnt auch dadurch die Nitrosaminformel des analogen Nitrosourethans eine weitere kräftige Stütze.

Durch Verseifung lässt sich das Nitrosourethan in einen Körper überführen, dem wahrscheinlich die Konstitution des nitrosocarbaminsauren Kaliums zukommt.

$$CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = CO\begin{matrix}NKNO\\OK\end{matrix} + C_2H_5OH + H_2O.$$

Es ist nicht gelungen, diesen Körper rein zu erhalten, da er sehr zersetzlich ist. Auf Wasser geworfen, explodiert er äusserst heftig; er explodiert auch unter sonstigen nicht näher gekannten Bedingungen, so dass auf weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Dass er bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren das Nitrosamid, NH_2NO, liefert, ist nicht beobachtet worden; es gelang auch nicht, die geringste Andeutung der Entstehung eines solchen Körpers wahrzunehmen.

Experimenteller Teil.

I. Nitroharnstoff.

Nitroharnstoff entsteht, wenn man Harnstoffnitrat in konzentrierter Schwefelsäure auflöst; für gute Kühlung sowie konstantes Umrühren muss Sorge getragen werden. Die besten Ausbeuten werden beim Innehalten folgender Bedingungen erhalten:

700 ccm reine Schwefelsäure werden in einer guten Kältemischung möglichst stark abgekühlt und mittelst geeignetem Rührwerk in fortwährender Bewegung erhalten. Man trägt nun 200 g Harnstoffnitrat[1]) hinein, in solchen Portionen, dass dabei die Temperatur nie über 0° steigt; dieses Eintragen ist gewöhnlich in etwa 30 Minuten beendet, worauf man die Temperatur auf + 2° bis 3° steigen lässt. Vom Beginn des Eintragens aus gerechnet, lässt man eine Stunde einwirken. Zeigt sich eine irgend erhebliche Gasentwicklung schon früher, so höre man sofort auf. Die Schwefelsäure wird nun auf so viel gestossenes Eis gegossen, dass die Flüssigkeit zum Schluss etwa 30° hat; es geschieht dies um die Flüssigkeitsmenge möglichst zu beschränken. Der Nitroharnstoff fällt augenblicklich als weisses Pulver aus. Man kühlt nun stark und saugt scharf ab.

Der so erhaltene rohe Nitroharnstoff trocknet sehr langsam und bildet dabei äusserst schwerlösliche dicke Klumpen. Er wird daher vorteilhaft umkrystallisiert. Etwa die Hälfte des rohen, aus 200 g erhaltenen Produkts wird längere Zeit mit 1 Liter Wasser von höch-

1) Der neuerdings im Handel erschienene „technische“ Harnstoff kann ohne weiteres verwendet werden; die Verunreinigung durch Berlinerblau verschwindet bei den vielen Operationen. Übrigens lässt sich ein ganz farbloser Harnstoff aus dem technischen höchst einfach erhalten. Man löst ihn in Wasser, bringt in ein hohes Gefäss und lässt einige Tage an einem ruhigen Orte stehen. Das Berlinerblau setzt sich vollständig ab, und aus der vorsichtig abgehobenen Flüssigkeit wird der Harnstoff durch Salpetersäure schneeweiss gefällt.

stens 55° digeriert; gewöhnlich wird es vollständig gelöst. Die Lösung wird heiss filtriert und einer sehr langsamen und ungestörten Selbstkühlung überlassen. Auf Zimmertemperatur angelangt, wird das ausgeschiedene krystallinische Pulver abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet.[1]) Die Mutterlauge verwendet man zum Umkrystallisieren der zweiten Hälfte wie beschrieben; aus der zweiten Mutterlauge kann durch langsames Abkühlen auf 0° noch eine beträchtliche Menge Substanz gewonnen werden. Man erhält so 115—125 g an fast schwefelsäurefreiem Nitroharnstoff. Aus den verschiedenen Mutterlaugen kann man noch wechselnde Mengen in Form des Quecksilbersalzes ausfällen (vgl. daselbst).

Nitroharnstoff ist ein weisses krystallinisches Pulver, das bei hoher Temperatur (auf Platinblech) unter Zersetzung schmilzt. In kaltem Wasser ist er recht schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Wasser. In Alkohol und Aether ist er unschwer löslich, bleibt aber beim Verdunsten nur als amorpher Rückstand. In Chloroform ist er unlöslich.

0,1491 g gaben 53,4 ccm Stickstoff bei 12,5° und 713 mm Druck.

0,2707 g gaben 0,1100 CO_2 und 0,0762 g H_2O.

Berechnet für $CONH_2NHNO_2$:		Gefunden:
C	11,42	11,10
H	2,86	3,12
N	40,00	39,79

Die konzentrierte wässerige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen über 60° unter lebhafter Gasentwicklung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zersetzt sich bei Zimmertemperatur. In heisser Salpetersäure (sp. G. 1,4) ist Nitroharnstoff leicht löslich und lässt sich daraus schön umkrystallisieren. Von wasserfreier Salpetersäure wird er sofort zersetzt. Gegen überschüssige Natronlauge ist er in der Kälte beständig, beim Erwärmen wird er zersetzt.

Salze des Nitroharnstoffs.

Nitroharnstoff ist eine starke Säure, deren Alkalisalze neutral reagieren. Er treibt Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Das Kaliumsalz fällt sofort aus, wenn man eine alkoholische Lösung des Nitroharnstoffs mit alkoholischem Kali versetzt. Mit Alkohol gewaschen ist das Salz analysenrein. In Wasser ist es leicht löslich, wird aber beim Verdunsten der Lösung langsam zersetzt.

---

1) Unterlässt man die Vorsicht, langsam zu kühlen, so trocknet das Pulver wieder zu den unangenehmen schwerlöslichen Klumpen.

0,3062 g gaben 0,1860 g K_2SO_4.

Berechnet für $CONH_2NKNO_2$:	Gefunden:
K 27,27	27,23

Das Silbersalz fällt beim Zusatz von Silbernitrat aus konzentrierten Lösungen sofort, aus etwas verdünnteren ziemlich langsam aus; um es vollständig zu gewinnen, neutralisiert man mit Ammoniak. Es bildet mikroskopische Prismen, ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Es hält hartnäckig Wasser zurück und muss bei 80° getrocknet werden.

0,3080 g gaben 0,2080 g AgCl.

Berechnet für $CONH_2NAgNO_2$:	Gefunden:
Ag 50,94	50,83

Das Quecksilbersalz fällt sofort auch aus verdünnten Lösungen des Nitroharnstoffs durch Zusatz von Mercurinitrat aus. Es ist in Salpeter- und Schwefelsäure äusserst schwer, in Salzsäure dagegen sehr leicht löslich. Vorsichtig dargestellt, unter Vermeidung eines Überschusses an Quecksilbernitrat, besitzt es die Formel eines einfachen Quecksilbersalzes.

0,3050 g gaben 57,3 ccm Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

0,4863 g gaben 0,2771 g HgS.

Berechnet für $Hg(CONH_2NNO_2)_2$:	Gefunden:
N 20,59	20,66
Hg 49,02	49,12

Die aus den oben erwähnten Mutterlaugen ausgefällte Quecksilberverbindung besitzt, je nach den Bedingungen der Konzentration, angewandte Menge Quecksilbernitrat u. s. w., eine wechselnde Zusammensetzung. Es scheint ein Gemisch des reinen Quecksilbersalzes mit Mercurinitrat zu sein. In vier verschiedenen Proben wurden gefunden:

I	55,44 Hg	
II	49,59 „	
III	55,65 „	16,80 N.
IV	48,51 „	

Um aus dieser Verbindung den Nitroharnstoff zu regenerieren, verreibt man dieselbe mit starkem Schwefelammon bis zur alkalischen Reaktion, filtriert, und säuert vorsichtig an mit starker Schwefelsäure. Der grösste Teil des Nitroharnstoffs fällt sofort aus, der Rest kann durch Abkühlen gewonnen werden. 100 g Quecksilberverbindung liefern 30—40 g Nitroharnstoff.

Die neutrale Lösung des Nitroharnstoffs in Ammoniak gibt keine Fällung mit Kupfer-, Kadmium-, Nickel- oder Zinksalzen. Mit Bleinitrat entsteht eine weisse Fällung, in Salpetersäure löslich; mit Mangansulfat eine weisse Fällung, in heissem Wasser löslich.

Sämmtliche Salze des Nitroharnstoffs liefern keine Spur Salpetersäure bei der Spaltung mit Kalilauge. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie alle die Nitraminreaktion.

Gegen *Oxydationsmittel* ist Nitroharnstoff sehr beständig. Von salpetriger Säure wird er bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; ebensowenig von Salzsäure und Kaliumchlorat. Freie unterchlorige Säure zersetzt ihn grösstenteils, doch bildet sich dabei eine sehr geringe Menge Nitramid. Man weist dasselbe nach durch Sättigung mit Ammoniumsulfat, mehrmaligem Ausäthern und Verdunsten des Äthers. Der Rückstand entwickelt Gas beim Übergiessen mit Ammoniak, was für das Nitramid charakteristisch ist.

Die *Reduktion* des Nitroharnstoffs, nach dem für das Amidoguanidin angewandten Verfahren, liefert Semicarbazid in sehr schlechter Ausbeute, welches über die Benzaldehydverbindung isoliert werden kann.

Es ist nicht gelungen, den Nitroharnstoff zu *alkylieren*. Durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Silbersalz bei Gegenwart von Alkohol entstanden feste Reaktionsprodukte; jedoch gelang es niemals (es wurden 10 Versuche angestellt), einen einheitlichen Körper zu fassen oder denselben Körper zweimal zu erhalten. Einmal wurde ein ziemlich reiner Körper vom Schmelzpunkt 183°—187° in analysierbarer Menge gewonnen; er enthielt aber viel weniger Stickstoff als einem Mono- oder di-Äthylnitroharnstoff entspricht. Fast immer wurde ein Teil des Nitroharnstoffs verändert und die anfänglichen Schmelzpunkte der entstandenen Produkte variierten zwischen 126° und 187°; aber dieselben bestanden jedesmal zum allergrössten Teil aus unverändertem freien Nitroharnstoff.

Da Jodalkyl in Gegenwart von Alkohol wie Jodwasserstoff zu wirken scheint, wurden auch Alkylierungsversuche mit Äther als Verdünnungsmittel angestellt. Man erhielt aber nur äusserst geringe Mengen eines übelriechenden Öls, das in Ätherlösung von Ammoniak nicht gefällt wurde; beim Verdunsten des Äthers blieb es dann als zähe, gelbe Schmiere zurück. Es gelang auch nicht, das Kaliumsalz des Nitroharnstoffs zu alkylieren; in der Kälte reagierte es nicht; im Einschmelzrohr wurde es zersetzt.

Die Neigung des Nitroharnstoffs, Alkylderivate zu bilden, scheint überhaupt eine sehr geringe zu sein. Das Silbersalz konnte z. B.

zwei Tage lang mit überschüssigem Jodmethyl und Äther gekocht werden, ohne dass die Reaktion sich vollendete; erst nach zweitägigem Erhitzen im Rohr auf 100° wurde sie vollständig. Freier Nitroharnstoff wurde dabei nicht gebildet, noch war Druck im Rohr; es entstand aber nur wenig des erwähnten Öls. Das Kaliumsalz ist noch viel träger; bis zu der Temperatur, wo Zersetzung eintritt (140°—160°), reagiert es nicht mit Jodmethyl.

2. Die Nitrierung von Alkylharnstoffen.

Äthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$ lässt sich sehr leicht in ein Nitroderivat überführen. Die Einzelheiten des Nitrierungsverfahrens sind bei dem Nitrourethan ausführlich angegeben.

Darstellung: 5 g Äthylharnstoff werden in 50 ccm reiner Schwefelsäure gelöst, und mit 5 g Äthylnitrat versetzt. Man lässt 40—45 Minuten einwirken; eine geringe Gasentwicklung ist immer bemerkbar, die aber nicht störend wirkt. Man giesst auf Eis und äthert dreimal aus. Die Atherlösung wird sehr scharf mit Chlorcalcium getrocknet, und ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet. Man erhält 5 g Ammoniaksalz, Theorie 8,5. Dasselbe ist sehr zerfliesslich; am besten zersetzt man es mit Schwefelsäure, äthert aus und verdunstet den Äther.

Nitroäthylharnstoff,

$$CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHNO_2\end{matrix}$$

ist in Äther leicht löslich und krystallisiert daraus in langen harten Nadeln. Er schmilzt unscharf bei 130°—131°. In kaltem Wasser ist er wenig löslich, reichlich in heissem; bei raschem Erkalten erstarrt die Lösung breiartig und ist von feinen weissen Nadeln durchschossen; langsam aus Wasser krystallisiert bildet der Körper strahlenförmige Büschel von langen Nadeln. Die wässerige Lösung kann kurze Zeit gekocht werden, doch zersetzt sie sich bald.

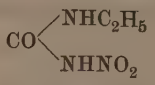
Trotz seiner Schwerlöslichkeit ist Nitroäthylharnstoff hygroskopisch und muss zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

0,2308 g gaben 0,1167 g H_2O und 0,2309 g CO_2.

0,1297 g gaben 36,6 ccm Stickstoff bei 14° und 722 mm Druck.

Berechnet für $CONHC_2H_5NHNO_2$:		Gefunden:
C	27,07	27,28
H	5,27	5,62
N	31,58	31,52

Dass der Nitroäthylharnstoff die symmetrische Struktur



besitzt, beweist schon seine saure Natur. Einen ferneren Beweis liefert seine Spaltung mit Kali, wobei Äthylamin entsteht, durch die Isonitrilreaktion nachweisbar.[1]) Von dem isomeren neutralen Nitrokörper konnte keine Spur aufgefunden werden. Verdunstet man die Ätherlösung nach Ausfällen des beschriebenen Körpers mit Ammoniak, so hinterbleibt ein kleiner Tropfen eines braunen, zähen Ols; dasselbe ist in Säuren und Alkalien auch beim Erwärmen unlöslich und stellt höchst wahrscheinlich ein Gemenge von allerlei Verunreinigungen dar.

Salze des Nitroäthylharnstoffs.

Das Ammoniaksalz wird wie oben beschrieben erhalten. Es bildet ein weisses lockeres Pulver, ist äusserst hygroskopisch und wurde nicht analysiert.

Das Kaliumsalz ist auch sehr hygroskopisch. Es ist in Alkohol leicht löslich, fällt aber durch Ätherzusatz als Öl aus.

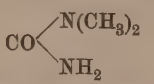
Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und fällt daher nicht aus beim Versetzen der neutralen Lösung mit Silbernitrat. Man stellt es dar durch Auflösen von Silbercarbonat in einer warmen konzentrierten Nitroäthylharnstofflösung, und filtriert in der Wärme. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Salzes aus, der Rest kann durch Verdunsten der Lösung erhalten werden. Es bildet schöne weisse Blätter.

0,2373 g gaben 0,1705 g Ag.

Berechnet für $CONHC_2H_5NAgNO_2$:	Gefunden:
Ag 45,00	45,30.

Dimethylharnstoff.

Es wurde versucht, den asymmetrischen Dimethylharnstoff



zu nitrieren, doch scheint derselbe unter den beim Äthylharnstoff angewandten Versuchsbedingungen wenig angegriffen zu werden. Der

1) Um die Bildung von Isonitril zu beobachten, muss man dem alkoholischen Kali ein paar Tropfen Wasser zusetzen; unterlässt man dies, so entsteht keine Spur Isonitril, sondern wahrscheinlich Isocyansäureäther.

Ätherextract gab immer nur ganz geringe Fällungen mit Ammoniak. Man könnte dies möglicherweise darauf zurückführen, dass der Dimethylharnstoff in Äther sehr wenig löslich ist und sein Nitroderivat voraussichtlich noch weniger löslich sein wird. Es wurde daher auch das Nitrierungsgemisch direkt reduziert, um aus der Menge des gebildeten Hydrazins auf die Nitrierung des Dimethylharnstoffs einen Schluss ziehen zu können.

Die reduzierte Flüssigkeit wurde zehn Stunden mit Kali gekocht, mit Benzaldehyd versetzt, ausgeäthert, der Äther verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, der Benzaldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben, der Rückstand in etwas Wasser aufgenommen und mit Benzaldehydwasser gefällt. Es schied sich nur eine Spur Benzalazin aus vom Schmelzpunkt 92°, woraus man folgern kann, dass nur sehr wenig Nitrodimethylharnstoff gebildet worden ist.

Benzylharnstoff.

Auch dieser Harnstoff wurde in der beschriebenen Weise nitriert. Beim Giessen auf Eis schied sich sofort ein Körper aus, in Form einer zähen gelben Schmiere. Er entwickelte kein Gas beim Erwärmen mit Alkali, gab nicht die Nitraminreaktion, und ist daher ein im Benzolkern nitrierter Benzylharnstoff. Er wurde nicht näher untersucht.

3. Nitrourethan.

Bei solchen Säureamiden, die entweder keine Nitrate bilden oder deren Nitrate nicht besonders leicht zu erhalten sind, hat es sich als am bequemsten erwiesen, Äthylnitrat als Nitrierungsagens zu verwenden. Zwar kann man auch Salpeter gebrauchen, aber man muss denselben langsam eintragen, muss die ganze Zeit dabei stehen, er löst sich schwer und unvollständig in der Schwefelsäure auf und die Ausbeuten sind bedeutend geringer. Das Äthylnitrat wird auf einmal zugegeben, es löst sich nicht zu rasch und nicht zu langsam, die Ausbeuten sind gut und man braucht gar nicht aufzupassen. Man arbeitet mit einem Molekül desselben; die Anwendung eines Überschusses hat keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge gehabt. Diese Nitrierungsmethode lässt sich ganz allgemein anwenden, grammweise wie auch kiloweise.

Darstellung von Nitrourethan: 500 ccm gekühlte, konzentrierte, reine[1]) Schwefelsäure werden mit einem Witt'schen Centrifugal-

1) Spuren von salpetriger Säure drücken die Ausbeute stark herab.

rührer[1]) in Bewegung erhalten und darin 100 g gepulvertes Urethan eingetragen. Nachdem sich alles gelöst und die Temperatur unter 0° gesunken ist, lässt man 110 g Äthylnitrat auf einmal zufliessen. Die Kühlung muss so reguliert werden, dass die Temperatur innerhalb zehn Minuten unter —5° fällt und während der ganzen Operation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur, desto besser. 45 Minuten nach Eintragen des Aethylnitrats giesst man die Säure unter gutem Umrühren auf etwa $1^1/_2$—2 Kilo gestossenes Eis. Man schüttelt nun viermal mit je 500 ccm Äther aus, und trocknet die Ätherlösung einige Stunden über Chlorcalcium. Man filtriert dann ab, verdünnt mit Äther auf 4 Liter und leitet einen trockenen Ammoniakstrom bis zur Sättigung ein, unter öfterem Umschütteln. Man lässt dann etwa zehn Minuten stehen, saugt ab, wäscht gut mit Äther und trocknet an der Luft. Vorsichtshalber leitet man nochmals Ammoniak in die ätherische Mutterlauge. Man erhält so 90 g Nitrourethanammonium. Durch Abdestillieren des Äthers kann man etwa 15 g unverändertes Urethan zurückgewinnen; mehr lässt sich aus der stark sauren Mutterlauge durch sehr anhaltendes Ausäthern herausholen.

Um aus dem Ammoniaksalz das freie Nitrourethan zu erhalten, übergiesst man es am besten direkt im Scheidetrichter mit etwas Wasser und einem geringen Überschuss verdünnter Schwefelsäure, und äthert einige Male aus. Die Ätherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einem festen Kuchen von Nitrourethan. Um es in einer viel schöneren Form zu erhalten, löst man es in wenig Äther und giesst in einem dünnen Strahl unter gutem Umrühren in 300—400 ccm Ligroin. Sofort scheidet sich der grösste Teil des Nitrourethans in glänzenden Blättern aus. Es wird mit Ligroin gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge destilliert man grösstenteils ab und gewinnt so den Rest.

Nitrourethan schmilzt bei 64°; bei 140° zersetzt es sich. Aus Äther krystallisiert es in grossen farblosen Tafeln, aus Ligroin in prächtigen weissen Blättern. Es ist in Wasser leicht, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich; sehr schwer löslich in Ligroin.

0,1894 g gaben 36,3 ccm Stickstoff bei 14° und 715 mm Druck.

0,2168 g gaben 0,0903 g H_2O und 0,2126 g CO_2.

---

1) Ber. **26**, 1696. Zur Erhaltung der angegebenen Ausbeute ist dieser Rührer unbedingt notwendig. Man stellt ihn am besten so ein, dass der obere Teil der Kugel aus der ruhenden Flüssigkeit herausragt.

Berechnet für $CONHNO_2OC_2H_5$:	Gefunden:
C 26,89	26,74
H 4,48	4,63
N 20,90	21,19

Nitrourethan reagiert stark sauer; seine Salze reagieren neutral. Gegen Wasser ist es beständiger als der Nitroharnstoff, wird jedoch beim Kochen zersetzt. Von überschüssigem Alkali wird es fast augenblicklich zerstört. Gegen gewöhnliche Spalpetersäure (sp. G. 1,4) ist es erst bei Wasserbadtemperatur unbeständig. Wasserfreie Salpetersäure zerstört es langsam. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol gibt es die Nitraminreaktion. Von salpetriger Säure sowie von essigsaurer Chlorkalklösung wird es nicht verändert. Von wässrigem konzentriertem Ammoniak wird es in der Kälte langsam in Urethan übergeführt; diese Umwandlung erfordert einige Tage. Von Anilin wird Nitrourethan in der Kälte nicht angegriffen; es scheidet sich fast sofort ein in Anilin unlösliches Anilinsalz desselben aus. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so erfolgt eine energische Entwicklung von Stickoxydul, frei von jeder Spur Kohlensäure. Durch Ansäuern und Ausäthern erhält man aus dem Rückstand quantitativ Phenylurethan vom Schmelzpunkt 51°.

Salze des Nitrourethans.

Das Kaliumsalz stellt man dar durch Auflösen des Ammoniaksalzes in kochendem Methylalkohol und Versetzen mit der etwa berechneten Menge von methylalkoholischem Kali. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz in kleinen weissen Prismen aus. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Löst man es in wenig heissem Wasser, so krystallisiert es beim langsamen Erkalten in grossen, dicken, anscheinend rhombischen Prismen.

0,3475 g gaben 0,1746 g K_2SO_4.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NKNO_2$:	Gefunden:
K 22,66	22,52

Das Ammoniaksalz wird, wie schon beschrieben, erhalten als ein weisses lockeres Pulver. Aus heissem Wasser krystallisiert es ebenso wie das Kaliumsalz; doch verliert es dabei leicht etwas Ammoniak, besonders bei längerem Stehen und reagiert dann schwach sauer. Kocht man es mit Alkohol, so verliert es einen Teil seines Ammoniaks. Das feste Salz ist jedoch sowohl an der Luft wie im Exsiccator vollkommen beständig.

0,1769 g gaben 0,0971 g H_2O und 0,1571 g CO_2.
0,2307 g gaben 57,2 ccm Stickstoff bei 11° und 720 mm Druck.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NHNO_2.NH_3$:		Gefunden:
C	23,84	24,22
H	5,96	6,10
N	27,82	27,99

Das Mercurisalz fällt sofort aus beim Versetzen einer Nitrourethanlösung mit Quecksilbernitrat. Es ist ein weisses Pulver, schwer löslich in Salpetersäure, jedoch leichter als das Nitroharnstoffquecksilber; in Salzsäure ist es sehr leicht löslich.

0,3410 g gaben 0,1723 g HgS.

Berechnet für $Hg(CO_2C_2H_5NNO_2)_2$:		Gefunden:
Hg	42,92	43,11

Das Silbersalz ist wegen seiner Leichtlöslichkeit etwas umständlich darzustellen. Um reines Salz zu gewinnen, löst man Silbercarbonat in einer konzentrierten warmen Nitrourethanlösung, filtriert und lässt an einem ruhigen Ort stehen. Nach einer Stunde ist die Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Krystalle sind winzige Nädelchen (bei 500facher Vergrösserung), zu warzenförmigen Büscheln vereinigt. Man saugt dieselbe möglichst scharf ab und, ohne zu waschen, trocknet sie einige Tage im Exsiccator, pulvert die festgewordene Masse und trocknet schliesslich einige Stunden im Luftbad bei 80°. Nur auf diese Weise gelingt es, ein wasserfreies Salz zu erhalten. Versucht man dasselbe direkt nach dem Absaugen im Luftbade zu trocknen, so lösen sich die Krystalle in der noch anhaftenden Mutterlauge zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit, die selbst nach tagelangem Erhitzen nicht fest wird. Das Silbersalz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; aus Wasser kann es durch Ammoniumnitrat ausgesalzen werden. Es fällt sogar aus ziemlich verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat aus, ausgesalzen durch das auch entstandene Ammoniumnitrat; will man es jedoch auswaschen, so geht es sofort in Lösung.

0,2744 g gaben 0,1236 g Ag.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NAgNO_2$:		Gefunden:
Ag	44,82	45,04

Die Nitrourethansalze bilden keine Salpetersäure beim Kochen mit Kalilauge. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie die Nitraminreaktion.

Alkylierung des Nitrourethans.

A. Alkylierung des Silbersalzes.

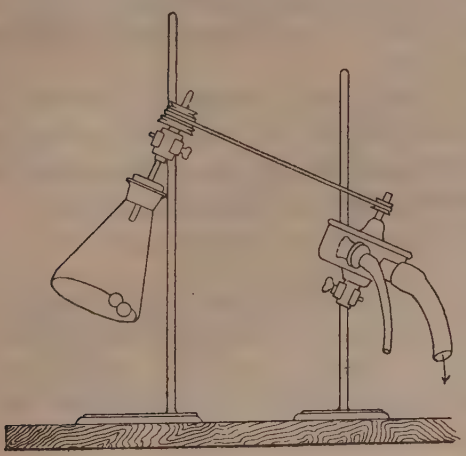
Man verwendet hierzu das aus Nitrourethanammonium und Silbernitrat gebildete Salz, welches, ohne gewaschen zu werden, wie beschrieben getrocknet wird.

Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl in der Kälte bei Gegenwart von Alkohol, so erhält man bloss freies unverändertes Nitrourethan. Man benutzt daher trockenen Äther als Verdünnungsmittel.

5 g Silbersalz werden mit 4 g Jodmethyl und etwa 25 ccm Äther in der Kälte verrieben.[1]) Nach etwa 8 Stunden ist die Reaktion vollendet, was man daran erkennt, dass kein in Salpetersäure lösliches Silbersalz mehr vorhanden ist. Beim Verdunsten der Ätherlösung erhält man ein farbloses, wohlriechendes Öl, das Methylnitrourethan.[2]) Da dieser Körper an sich wenig Interessantes bietet, behandelt man ihn am besten in Ätherlösung mit einem trockenen Ammoniakstrom. Es scheiden sich die schönen, weissen Blätter des Methylnitraminam-

---

1) Eine einfache und wirksame Kugelmühle stellt man sich wie folgt dar: Ein starkwandiger Erlenmeyerkolben wird mit einem sehr gut schliessenden durchbohrten Korken versehen, durch welchen ein starkes, etwa 15 cm langes, als Axe dienendes Glasrohr feststeckt. Über diese Axe schiebt man ein engpassendes Glasrohr, welches durch eine Klammer festgehalten wird. Auf die Axe befestigt man eine Holzrolle mittelst eines Stückchen Gummischlauchs. In den Kolben bringt man nun die Substanzen und gibt zwei kleine Glaskugeln (wie sie die Kinder zum Spielen benutzen) hinein. Darauf wird der Stopfen fest eingesetzt und der Apparat in die Lage der Figur gebracht. Mittelst einer passend gestellten Turbine wird der Kolben langsam um seine Achse gedreht, wobei die Kugeln die Substanzen tüchtig durchkneten. Die Reibestellen müssen gut geölt werden. Um unnötiges Verdunsten zu verhindern, ziehe man die Axe zu einer Kapillarspitze aus.



2) Dasselbe ist inzwischen beschrieben worden (Rec. trav. **13**, 309). Es soll in einer Kältemischung fest werden und dann bei -5^0 schmelzen.

moniaks[1]) aus, welche nach der Vorschrift von Franchimont und Klobbie mit absolutem Alkohol gekocht werden bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der Alkohol wird dann abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator eingetrocknet. Man erhält etwa 1,3 g eines zum allergrössten Teil aus dem Methylnitramin vom Schmelzpunkt 38° bestehenden Gemisches, welches an der Luft zerfliesslich ist. Um das Methylnitramin zu reinigen, verreibt man es tüchtig auf Thon und krystallisiert den trockenen Rückstand aus Äther um. Das so erhaltene feste Methylnitramin ist vollkommen luftbeständig und identisch mit dem schon lange bekannten Methylnitramin von Franchimont und Klobbie.

0,0995 g gaben 32,5 ccm Stickstoff bei 10° und 719 mm Druck.

Berechnet für $CH_3.NHNO_2$:	Gefunden:
N 36,84	36,97

Der Begleiter des festen Methylnitramins ist ein gelbliches, hygroskopisches Öl, welches den festen Körper zum Teil auflöst. Um das Öl zu isolieren, gibt es keine andere Methode als die fein zerschlagene Thonplatte längere Zeit mit wenig Äther zu extrahieren und den Äther zu verdunsten. Man erhält nur einen einzigen Tropfen des Öls. Dasselbe ist nicht mit Wasser mischbar. Mit Kalilauge gibt es schon bei gelindem Erwärmen reichlich Stickoxydul, während das Methylnitramin stundenlang mit Kali gekocht werden kann und erst bei der Kalischmelze zersetzt wird, unter Entwicklung eines alkalischen Gases und Bildung von Salpetersäure.

Das bekannte feste Methylnitramin muss nach seiner (indirekten) Bildung aus Methylamin die Methylgruppe am Stickstoff gebunden enthalten. Man kann also mit einiger Sicherheit annehmen, dass in dem Öl der isomere Sauerstoffmethylester des Nitramids vorliegt:

$$CH_3.O.N \begin{cases} NH \\ O. \end{cases}$$

Dasselbe würde durch Kali leicht zu Methylalkohol und Nitramid verseift werden, welches letztere sofort in Stickoxydul und Wasser zerfällt. Der Sauerstoffester war wie erhalten nie rein, sondern enthielt immer etwas von dem Stickstoffester; bei der Kalischmelze entwickelte er ein alkalisches Gas.

B. Alkylierung des Kaliumsalzes.

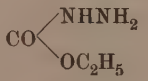
In alkoholischer Lösung reagiert Nitrourethankalium schon bei Zimmertemperatur mit Jodmethyl. Es wird aber ausschliesslich freies

1) l. c. **7**, 354.

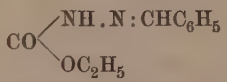
Nitrourethan gebildet. In Ätherlösung reagiert es nicht mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur, noch bei 100°, noch bei 130°; es wird keine Spur Jodkalium gebildet. Auf 160° erhitzt, tritt Reaktion ein, unter starker Zersetzung und Bildung von freiem Jod. Die Ätherlösung wurde mit Soda ausgeschüttelt, um das Jod wie auch etwa vorhandenes Nitrourethan zu entfernen, dann getrocknet und mit Ammoniak behandelt. Es schied sich nur eine äusserst geringe Menge des Methylnitraminammoniaks aus; dasselbe wurde nicht näher identifiziert.

Reduktion des Nitrourethans.

Durch Reduktion wird Nitrourethan leicht in den Hydrazinkohlensäureäthylester



übergeführt. Man mischt einen ziemlichen Überschuss von Zinkstaub mit 3 bis 4 Molekülen verdünnter Essigsäure, und trägt ein Molekül Nitrourethanammoniak in kleinen Portionen ein. Besondere Kühlung ist durchaus nicht notwendig; es genügt blosses Einstellen in Wasser. Zum Schluss darf die Lösung keine gelbe Farbe besitzen; nötigenfalls gibt man mehr Zinkstaub und Essigsäure hinzu. Man lässt etwa 1 Stunde stehen, saugt ab und schüttelt das Filtrat mit der etwa berechneten Menge Benzaldehyd; es entsteht eine dicke weisse Fällung des Benzalhydrazinesters:



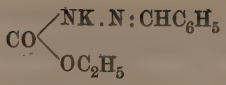
Die Ausbeuten sind gut, schwanken jedoch erheblich.

Die Benzaldehydverbindung ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in kochendem Wasser sehr schwer, in kaltem Wasser ganz unlöslich. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiert es in schönen langen Nadeln, die bei 135°—136° unscharf schmelzen.

0,2384 g gaben 31,3 ccm Stickstoff bei 10° und 716 mm.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NHNCHC_6H_5$:	Gefunden:
N 14,58	14,79

Die Verbindung reagiert neutral, ist aber in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich, in verdünnter Kalilauge sehr leicht löslich. Versetzt man ihre Lösung in Methylalkohol mit einem grossen Überschuss von methylalkoholischem Kali, so fällt eine gelbliche Verbindung aus, die der Zusammensetzung



entspricht:

0,3714 g gaben 0,1417 K_2SO_4.

0,2295 g gaben 25,1 ccm Sticksoff bei 13° und 709 mm.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NKN:CHC_6H_5$:	Gefunden:
K 16,95	17,10
N 12,17	12,04

Diese Kaliumverbindung ist in Methylalkohol leicht löslich; von kaltem Wasser wird sie zersetzt: das Wasser reagiert stark alkalisch und es hinterbleibt die ursprüngliche Benzaldehydverbindung.

Die Benzaldehydverbindung wird nach der Vorschrift von Thiele und Stange zur Spaltung des Benzalsemicarbazids[1]) in das salzsaure Salz des Hydrazinesters übergeführt. Die mit Alkohol befeuchtete Verbindung wird mit konzentrierter Salzsäure erwärmt und in der Wärme mehrfach mit Benzol angeschüttelt. Die salzsaure Lösung wird dann einige Wochen über Natronkalk verdunstet. Es hinterbleibt schliesslich eine gelbe wachsartige Masse. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich. Man kann sie teilweise umkrystallisieren durch Auflösen in einigen Tropfen Methylalkohol und Ausfällen mit nicht zu viel trockenem Äther, in Form gelblich weisser Blätter; bei Anwendung von käuflichem absolutem Äthylalkohol fällt der Körper durch Ätherzusatz als Öl aus.

Das salzsaure Salz des Hydrazinesters wurde nicht ganz rein erhalten und scheint durch irgend eine chlorreiche Verbindung verunreinigt zu sein, denn bei der Analyse wurde der Chlorgehalt zu hoch gefunden, Kohlen-, Wasser- und Stickstoff zu niedrig; doch liegt das genannte Salz zweifellos vor:

0,2023 g gaben 0,1872 g CO_2 und 0,1166 g H_2O.

0,1436 g gaben 25,2 ccm Stickstoff bei 10,5° und 711 mm.

0,2138 g gaben 0,2253 g AgCl.

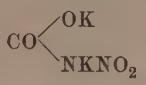
Berechnet für $CO_2C_2H_5NHNH_2.HCl$:	Gefunden:
C 25,61	25,23
H 6,42	6,40
N 19,90	19,60
Cl 25,22	26,05

Das Salz wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

1) Ber. 27, 32.

4. Verseifung des Nitrourethans.

Trotz der grossen Beständigkeit seiner Alkalisalze lässt sich Nitrourethan durch einen Überschuss von Alkali äusserst leicht verseifen Versetzt man es z. B. mit Barytwasser, so fällt in wenigen Sekunden Bariumcarbonat aus und es entweicht Stickoxydul. Selbst unter 0° geht diese Reaktion vor sich, wenn auch etwas langsamer. Mit wässerigem Kali tritt auch fast sofort Verseifung ein. Es ist die Gegenwart eines gewissen Quantums Wasser für diese Verseifung erforderlich; denn versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrourethan mit überschüssigem methylalkoholischem Kali, so fällt sofort das Nitrourethankalium aus, welches selbst nach tagelangem Stehen unter der Flüssigkeit nicht weiter verändert wird. Löst man dagegen Nitrourethan in wenig Wasser und gibt einen grossen Überschuss von methylalkoholischem Kali hinzu, so tritt rasch Verseifung ein und nach kurzer Zeit scheidet sich nitrocarbaminsaures Kalium



in feinen weissen Nadeln massenhaft aus.

Darstellung von nitrocarbaminsaurem Kalium.

25 g Nitrourethanammonium werden in 100 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt. Man giesst nun 750 ccm einer auf 0° gekühlten methylalkoholischen Kalilauge[1]) unter gutem Umrühren hinzu; die Temperatur steigt dabei auf 7°. Das Gemisch wird in Eis (nicht in Kältemischung) gestellt und ruhig sich selbst überlassen. Nach und nach wird die Flüssigkeit von schönen weissen Nadeln durchschossen; zeigt sich infolge einer lokalen Erwärmung eine irgendwie lebhafte Gasentwicklung, so rührt man das Gemisch gut durch. Nach Verlauf von etwa einer Stunde wird rasch abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und sofort in den Exsiccator gebracht. Man erhält 20—25 g, Theorie 32 g.

Das trockene Salz bildet ein weisses lockeres Pulver. Zur Analyse kann es nicht gereinigt werden; man muss eben möglichste Sorgfalt auf seine Bereitung verwenden. In konzentrierter Kalilauge löst es sich zwar auf, wird aber beim Verdünnen sofort zersetzt. An der

---

1) Die methylalkoholische Kalilauge enthält 250 g gewöhnliches Kali im Liter. Am besten löst man 250 g Kali in 700 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, kühlt, verdünnt auf 1 Liter und filtriert.

Luft verliert das Salz sehr bald seinen sämtlichen Stickstoff als Stickoxydul.

Analyse[1]):

0,1594 g gaben 0,1515 g K_2SO_4.

0,2881 g gaben 38,2 ccm Stickstoff bei 10° und 721 mm.

Berechnet für CO_2KNKNO_2:		Gefunden:
N	15,38	15,05
K	42,86	42,62

Charakteristisch für das nitrocarbaminsaure Kalium ist seine Eigenschaft, in Berührung mit Wasser sofort aufzubrausen, unter Entwicklung von Stickoxydul und etwas Kohlensäure. Ist das Wasser recht kalt, so verläuft diese Gasentwicklung in zwei Stadien: zuerst entweicht Kohlensäure; das Gas trübt Barytwasser und ein glimmender Holzspan wird ausgelöscht. Die zweite Entwicklung erfolgt nach wenigen Sekunden und das Gas betsteht grösstenteils aus Stickoxydul. Die Flüssigkeit enthält viel Ätzkali und etwas Kaliumcarbonat. Ist das Wasser nicht sehr kalt, so verlaufen die beiden Stadien gleichzeitig und sind nicht zu unterscheiden; es entweicht auch weniger Kohlensäure in diesem Falle, da dieselbe von dem gleichzeitig gebildeten freien Alkali zurückgehalten wird.

Trägt man das nitrocarbaminsaure Kalium in verdünnte Mineralsäuren ein, so zerfällt die freiwerdende Nitrocarbaminsäure in Kohlensäure und Nitramid, welches in dieser Lösung einigermassen beständig ist, und ihr durch Äther entzogen werden kann.

5. Das Nitramid NH_2NO_2.

Zur Darstellung des Nitramids sind zwei Verfahren angewendet worden. Das erste ist sehr langwierig, liefert aber gute Ausbeuten. Das zweite ist bequemer, gibt aber bei grösseren Mengen nicht die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

---

1) Die hier angeführten Analysen wurden mit möglichst reinem, schneeweissem Material ausgeführt; dasselbe wurde aus ganz reinem Nitrourethan dargestellt. Die vorläufigen, mit unreiner Substanz ausgeführten Analysen seien hier nicht angegeben; die Verbindung ist ja viel schärfer durch ihre Bildung und ihre Spaltungen charakterisiert als durch irgendwelche analytische Daten, wo für Reinheit der Substanz keine Kontrolle möglich ist.

Die Stickstoffbestimmung bot einige Schwierigkeiten, da einerseits das Salz beim Mischen mit CuO Stickstoffoxydul verliert und anderseits beim gelinden Erhitzen unter Bildung von Stickoxydul und Kaliumcarbonat verpufft. Sie wurde in einem mit reduziertem Kupfer beschickten Rohr ausgeführt, indem das Salz in einem Schiffchen vorsichtig verpufft wurde.

Erstes Verfahren: 25 g nitrocarbaminsaures Kalium werden in kleinen Portionen rasch in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Eis eingetragen. Die Lösung wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und 30—40 mal mit kleinen Mengen Äther ausgezogen, bis eine Probe nach dem Verdunsten keine Gasentwicklung mit einem Tropfen Ammoniak gibt; jedoch lohnt es sich nicht, mehr als 40 mal auszuäthern. Die Ätherlösung, welche etwa 1 bis $1^1/_2$ Liter beträgt, wird durch ein mit Äther befeuchtetes Filter in einen Kolben filtriert und in einem scharf getrockneten Luftstrome verdunstet, was gewöhnlich mehrere Stunden dauert. Vorteilhaft stellt man den Kolben in Wasser von höchstens 20°. Der trockene Rückstand wird in wenig absolutem Äther aufgenommen und durch Zusatz von Ligroin in schönen weissen Blättern gefällt. Man wäscht mit sehr leichtflüchtigem Ligroin und trocknet an der Luft auf Thonplatten. In der Mutterlauge sind keine nennenswerten Mengen vorhanden. Ausbeute 6—7,5 g, Theorie 8,5 g.

Zweites Verfahren: 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 100 g Eis werden in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben mit 200 ccm Äther überschichtet und nun unter tüchtigem Umschütteln 25 g nitrocarbaminsaures Kalium in sehr kleinen Portionen eingetragen. Zeitweise gibt man etwas Eis hinzu, sucht aber durch öfteres Einstellen in Eis diesen Zusatz möglichst zu beschränken. Zuletzt gibt man entwässertes Natriumsulfat so lange hinzu, bis die Masse fest und feinkörnig geworden ist (man braucht etwa 300 g Na_2SO_4), und lässt zwei Stunden unter öfterem Umrühren und tüchtigem Durchkneten stehen. Man saugt dann ab und wiederholt das Durchkneten mit 200 ccm Äther, saugt wieder ab und wäscht einmal mit 150—200 ccm Äther. Die Ätherlösung wird dann wie beim ersten Verfahren weiter behandelt. Ausbeute 3—4 g. Das Verfahren hat den Vorteil, das lästige Ausäthern zu umgehen und viel weniger Äther zu verbrauchen. Wo man jedoch nur wenig nitrocarbaminsaures Kalium zur Verfügung hat, ist das erste Verfahren vorzuziehen, da es auch ein reineres Nitramid liefert.

Das Nitramid krystallisiert aus Ligroin in glänzenden weissen, weichen Blättern. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton sehr leicht löslich, schwieriger in Benzol, fast ganz unlöslich in Ligroin. Es schmilzt bei 72°—75°, je nach Art des Erhitzens u. s. w., unter fast momentaner Zersetzung; durch geringe Mengen Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Nitramid etwas flüchtig. Bei raschem Erhitzen verpufft es schwach.

0,2457 g gaben beim Erhitzen 0,0769 H_2O.

Berechnet für NH_2NO_2:	Gefunden:
H 3,22	3,47

Da sich das Nitramid beim Mischen mit Kupferoxyd, mit Bleichromat, auch mit Glaspulver unter starker Erwärmung zersetzt, musste es durch vorsichtiges Erhitzen in mehreren Schiffchen verbrannt werden.

0,1910 g gaben 0,0598 H_2O und 0,0030 CO_2.

0,0974 g gaben 40,4 ccm Stickstoff bei 20,5° und 723 mm.

Berechnet für NH_2NO_2:	Gefunden:
C —	0,43
H 3,22	3,47
N 45,16	44,97

Das Nitramid zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, rasch in geschlossenen Gefässen. Man hebt es am besten an einem kalten Ort auf, in einem offenen Schälchen über Schwefelsäure oder desgleichen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Nitramid, unter Entweichen von viel Stickoxydul, die Nitraminreaktion. Man muss Vorsicht gebrauchen, da es beim Eintragen in die Schwefelsäure leicht verpufft.

Charakteristisch für das Nitramid ist seine Empfindlichkeit gegen Alkalien. Lässt man einen Tropfen starker Natronlauge auf etwas festes Nitramid fallen, so erfolgt unter Feuererscheinung energische Verpuffung; es wird dabei keine Spur Salpetersäure gebildet. In wässeriger Lösung wird Nitramid von Alkalien, Ammoniak, Carbonaten, Borax, selbst von Natriumacetat augenblicklich in Stickoxydul und Wasser gespalten.

0,0995 g gaben bei der Zersetzung mit Kalilauge im Nitrometer und Überführen über Wasser 40,6 ccm bei 24° und 722 mm Druck.

Berechnet für NH_2NO_2:	Gefunden:
N_2O 71,0	68,1

Die geringe Differenz dürfte wohl der Löslichkeit des Stickoxyduls in der Sperrflüssigkeit zuzuschreiben sein.

Dieselbe Spaltung wird von Anilin, Hydrazin, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Bariumcarbonat, kurz von allen Körpern, welche zur Salzbildung Veranlassung geben können, bewirkt. Beständig ist Nitramid gegen Silbernitrat, Kupfersulfat und Mercuronitrat.

Nitramid reagiert stark sauer und vermag, wie seine Zersetzung durch Natriumacetat beweist, Essigsäure aus ihren Salzen zu verdrängen. Jedoch, wie nach seinem Verhalten gegen Alkalien zu erwarten war, ist es nicht gelungen, ein Salz desselben in analysierbarer Form zu erhalten, mit der Ausnahme eines Mercurisalzes. Alkalisalze sind in Lösung wie im festen Zustande nur wenige Sekunden existenzfähig. Leitet man in eine stark gekühlte ätherische Lösung des Nitramids einen trockenen Ammoniakstrom, so scheidet sich das Ammoniaksalz aus. Unter Äther ist es vielleicht eine Minute haltbar; auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht, verschwindet es auch im Exsiccator innerhalb fünf Sekunden. Desgleichen kann man aus einer ätherischen oder alkoholischen Nitramidlösung mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz ausfällen; dasselbe zersetzt sich aber fast momentan. Bei der Spaltung des nitrocarbaminsauren Kaliums mit Wasser entsteht auch das Nitramidkalium; aber auch hier zersetzt es sich sehr rasch und lässt sich nicht durch Alkohol ausfällen. Die Bildung von Nitramidkalium legte den Gedanken nahe, durch Eintragen des nitrocarbaminsauren Kaliums in eine stark gekühlte wässerige Nitramidlösung ein saures Nitramidkalium zu erhalten; das entstehende unbeständige neutrale Salz könnte sich ja sofort mit dem vorhandenen freien Nitramid vereinigen. Allein es geschah dies nicht; noch lange ehe die berechnete Menge nitrocarbaminsauren Kaliums eingetragen war, reagierte die Lösung stark alkalisch und das Nitramid war vollständig zerstört.

Das Nitramidquecksilber fällt sofort aus, wenn man eine wässerige Lösung des Nitramids mit einer salpetersauren Mercurinitratlösung zusammenbringt. Vom Mercurichlorid wird das Nitramid in wässeriger Lösung zersetzt; in Ätherlösung reagiert es nicht. Am besten arbeitet man mit auf 0^0 gekühlten Lösungen und wendet eine nicht ganz zureichende Menge des Quecksilbernitrats an. Das Salz bildet einen schleimartigen Niederschlag, der sich nicht absaugen lässt. Man filtriert auf einem glatten Hartfilter, wäscht einmal mit Eiswasser, schmiert dann in dünner Schicht auf eine Thonplatte und trocknet im Vacuum. Nach mehreren Stunden ist das Salz trocken, aber auch zum Teil unter Bildung von Quecksilberoxyd zersetzt.

0,9848 g gaben 0,9022 HgS.

Berechnet für $HgN.NO_2$:	Gefunden:
Hg 76,93	78,98

Es lässt sich diese Zersetzung nicht vermeiden; schon beim Abfiltrieren ist eine geringe aber konstante Gasentwicklung bemerkbar.

Das getrocknete Salz ist stellenweise gelb und rötlich gefärbt. Aus alkoholischen Lösungen gefällt ist das Salz sogar noch schleimiger als aus Wasser. Das Nitramidquecksilber ist nicht besonders beständig; beim gelinden Erhitzen, auch bei schwacher Reibung[1]) verpufft es unter Bildung von rotem Quecksilberoxyd. Beim Erwärmen mit Wasser bildet es auch das rote Oxyd. In Salpetersäure ist das Salz sehr schwer löslich, in Salzsäure leicht.

Es ist nicht gelungen, aus dem Nitramid Derivate desselben zu erhalten. Die Alkylierung seines Quecksilbersalzes führte zu keinem Resultate. Von Brom wird das Nitramid langsam zersetzt, ebenso von Acetylchlorid. Mit Phenylisocyanat reagiert es nicht. Von Phosphoroxychlorid wird es in der Kälte nicht angegriffen.

Die Reduktion des Nitramids führt, wiewohl nicht sehr glatt, zum Hydrazin, $NH_2—NH_2$. Es wurde in stark salzsaurer Lösung mit Zinkstaub reduziert. Aus 0,5 g wurden 0,1 g Hydrazinsulfat erhalten, vom Schmelzpunkt 256°. Es wurde weiter durch die Kupfervitriolreaktion und die charakteristischen Nadeln des Benzalazins identifiziert.

Versuche, das Nitramid anorganisch darzustellen.

Wie schon erwähnt, kann man aus Imidosulfonsäure durch Nitrierung Nitramid erhalten. Man löst imidosulfonsaures Kalium[2]) in konzentrierter Schwefelsäure auf; nötigenfalls erwärmt man gelinde. Es scheidet sich Kaliumsulfat aus, dasselbe wirkt aber nicht störend. Man kühlt nun auf —15° und gibt unter konstantem Umrühren 100 proc. Salpetersäure, frei von niederen Oxyden, zu etwa dreiviertel der berechneten Menge hinzu; empfehlenswerter ist jedoch, Äthylnitrat zu verwenden, da die Einwirkung langsamer erfolgt und nur sehr wenig freie Salpetersäure zum Schluss vorhanden ist. Nach einer halben Stunde giesst man auf Eis, sättigt mit Ammoniumsulfat, äthert erschöpfend aus und verdunstet den Äther im Luftstrome. Die Ausbeute ist sehr gering; auch ist entweder Salpetersäure oder Äthylnitrat mit in den Äther gegangen; das letztere ist nur schwer, die erstere gar nicht zu entfernen. Erhält man Krystallblättchen von Nitramid, so hebt man sie am besten vorsichtig aus der Mutterlauge und trocknet rasch auf Thon. Das so dargestellte Nitramid zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des organisch dargestellten Körpers.

---

1) Man sei deshalb vorsichtig beim Entfernen des Salzes von der Thonplatte.
2) Raschig, Annalen **241**, 171.

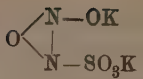
Auch aus nitrilosulfonsaurem Kalium[1]) ist Nitramid zu gewinnen; es wurde diese Darstellung nicht näher untersucht, sondern das in sehr geringer Menge entstandene Nitramid durch die Alkalireaktion nachgewiesen.

Von nicht gelungenen anorganischen Darstellungsversuchen des Nitramids sind zu verzeichnen:

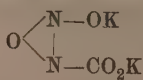
1. Methode von Mathieu-Plessy (vgl. die im theoretischen Teil zitierte Abhandlung).
   a) $2^1/_2$ g Ammoniumnitrat und 1 g krystallisierte Oxalsäure wurde zehn Minuten geschmolzen; die Temperatur blieb während dieser Zeit auf 190°—200°; es entwich dabei Salpetersäure. Der Rückstand löste sich klar in wenig kaltem Wasser und gab mit Natronlauge keine Spur einer Gasentwicklung.
   b) Dieselben Mengen Substanz wurden eine halbe Stunde auf 200° erhitzt. Der Rückstand löste sich wieder klar und gab kein Gas mit Natronlauge.
   c) Eine Stunde erhitzt; die Temperatur stieg langsam auf 220°. Resultat wie oben.
   d) 10 g Ammoniumnitrat wurden in einem Porzellantiegel geschmolzen und langsam 4 g Oxalsäure eingetragen; durch eine kleine Flamme wurde zwei Stunden auf 200° erhalten. Resultat wie oben.

   Es genügen diese Versuche wohl, um die völlige Grundlosigkeit der Behauptung des Herrn Mathieu-Plessy darzulegen.
2. Ammoniumnitrat wurde mit einem Molekühl Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid behandelt. In der Kälte trat lange Zeit keine Reaktion ein; beim Erwärmen fing bei 60° eine Gasentwicklung an. Beim Stehen bei Zimmertemperatur ging diese dann langsam weiter; das Gas schien hauptsächlich Chlor zu sein. Nach zwei Tagen wurde auf Wasser gegossen, mit Ammoniumsulfat gesättigt und ausgeäthert. Der Äther enthielt kein Nitramid. Dieser Versuch wurde wiederholt, mit dem gleichen Resultat.
3. Gelegentlich seiner Untersuchung der stickoxydschwefligsauren Salze[2]) teilte Prof. Hantzsch brieflich mit, dass er ohne Erfolg aus dem Kaliumsalz der stickoxydschwefligen Säure Nitramid darzustellen versucht hatte. Denselben Versuch habe auch ich angestellt. Es besteht ja eine gewisse Ähnlichkeit zwischen diesem Kaliumsalz:

1) Ebenda 180.
2) Ber. **27**, 3264.



und dem nitrocarbaminsauren Kalium [nach Hantzsch formuliert][1]):



Mit verdünnter Schwefelsäure müsste analog aus dem stickoxydschwefligsauren Kalium die Nitraminsulfonsäure entstehen (in gewöhnlicher Schreibart):

$$NHNO_2.SO_3H,$$

ebenso wie das nitrocarbaminsaure Kalium Nitrocarbaminsäure liefert; und diese Nitraminsulfonsäure müsste eigentlich in Schwefelsäure und Nitramid zerfallen, vorausgesetzt, dass die Auffassung von Prof. Hantzsch richtig wäre. Dies scheint nun nicht der Fall zu sein, denn da die Nitraminkohlensäure und die Nitraminsulfonsäure von Hantzsch sich in Gegenwart verdünnter Säuren gänzlich verschieden verhalten, kann wohl keine Ähnlichkeit zwischen ihnen bestehen.

Nitrosamine der Kohlensäure.

Bei der Reduktion von primären Nitraminen treten ziemlich allgemein Nitrosoverbindungen als Zwischenprodukte auf. Dieselben sind besonders zersetzliche Körper und für gewöhnlich entweder gar nicht oder nur unter Anwendung besonderer Kunstgriffe isolierbar. Der Nitroharnstoff konnte nur in Lösung erhalten werden; beim Nitrosourethan führte ein kleiner Umweg zum Ziel.

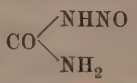
I. Nitrosoharnstoff.

Versetzt man eine Lösung von Nitroharnstoff in viel 20proc. Natronlauge mit einem Molekül Zinkstaub unter sehr guter Kühlung, so erhält man nach wenigen Sekunden durch Zusatz von Eisenvitriollösung eine intensiv purpurrote Farbe; dieselbe Reaktion ist für das Nitrosoguanidin[2]) charakteristisch und die Färbungen sind nicht zu unterscheiden. Diese Nitrosoharnstofflösung ist unter 0° einige Zeit beständig; wenig über 0° erwärmt zersetzt sie sich sofort. Man kann daher die Lösung nicht durch Filtrieren von Zinkhydrat trennen; um klare Lösungen zu erhalten, reduziert man mit Aluminiumpulver. Beim Verdünnen, oder beim Ansäuern mit Mineral- oder Essigsäure

1) Man vergleiche die Diazobenzolsäureformel: Ber. **27**, 1730.
2) Ann. **273**, 135.

zersetzt sich Nitrosoharnstoff sofort. Bei dieser Zersetzung mit Säuren (wobei eine momentane Gelbfärbung bemerkbar ist) entstehen kleine Mengen salpetrige Säure, die natürlich bald verschwinden, da viel Ammoniak, Semicarbazid u. s. w. vorhanden sind. Sowohl Nitrosourethan wie Nitrosoguanidin[1]) geben auch salpetrige Säure beim Ansäuern mit Mineralsäuren; wegen der Beständigkeit des Guanidins gegen salpetrige Säure tritt diese im letzteren Falle quantitativ auf.

Es gelang nicht, den Nitrosoharnstoff irgendwie auszufällen; er gab keine Nickel- oder Kupferverbindung, noch ein Benzoylderivat nach Baumann-Schotten. Doch deuten die beschriebenen Reaktionen (purpurrote Farbe mit Eisenvitriol und das Auftreten von salpetriger Säure) mit ziemlicher Sicherheit auf das Vorhandensein des Nitrosoharnstoffs,



in der Reduktionsflüssigkeit.

II. Nitrosourethan,

Darstellung: 10 g Nitrourethanammoniak werden in etwa 150 ccm Wasser gelöst und 4 g Eisessig hinzugegeben. Man trägt nun allmählich 6 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Es wird mit Wasser gekühlt; zeigt sich während der Reduktion eine starke Gasentwicklung, so bringt man das Gemisch durch Zusatz von Eis wieder auf Zimmertemperatur. Die Flüssigkeit wird sofort gelb; bald scheidet sich eine gelbe Zinkverbindung aus. Man lässt unter öfterem Umschütteln etwa 1 Stunde stehen, ohne mehr als mit Wasser zu kühlen. Dann gibt man viel Eis hinzu, macht stark alkalisch mit Ammoniak, und nach kurzem Umschütteln saugt man rasch auf einer möglichst grossen, schon bereitstehenden Nutsche ab. Ist der Rückstand noch gelb, so wäscht man mit kaltem Ammoniak nach. Das Filtrat wird mit Eis versetzt, eine Lösung von 8 g Silbernitrat zugegeben, und mit Essigsäure eben sauer gemacht; es scheidet sich ein weisser Niederschlag (Silberacetat?) aus, der dann plötzlich in tiefgelb umschlägt. Man verdünnt mit Wasser auf zwei Liter, rührt gut um und lässt 15 Minuten stehen.[2]) Das Nitrosourethansilber setzt sich rasch zu Boden; die Flüssigkeit wird grösstenteils abgegossen (der

1) Ann. **273**, 135.

2) Lässt man über $^1/_2$ Stunde stehen, so wird das Silbersalz schnell von dem gleichzeitig vorhandenen Hydrazinester vollständig reduziert.

Verlust ist nur sehr gering), der Rückstand abgesaugt, tüchtig mit Wasser gewaschen, und schliesslich zweimal mit Alkohol. Man erhält 10 g des Silbersalzes. Will man es gleich weiter verarbeiten, so behandelt man es wie unten angegeben. Im anderen Falle muss es durch Aufstreichen auf Thon sofort getrocknet werden, da es sich im feuchten Zustande in wenigen Stunden vollständig zersetzt.

Um es in freies Nitrosourethan überzuführen, wird das Silbersalz mit etwas Eis und Wasser übergossen und eine Lösung von Kochsalz in geringem Überschuss hinzugegeben. Man schüttelt etwa fünf Minuten durch, saugt dann ab und wäscht mit wenig Eiswasser bis es nur schwach gelb gefärbt durchläuft. Das Filtrat gibt man in einen Scheidetrichter mit Eis, überschichtet mit Äther, versetzt mit einem ganz geringen Überschuss von Schwefelsäure und äthert mehrmals möglichst rasch aus, bis der Äther nur mehr schwach gefärbt wird. Die Ätherlösung wird einige Stunden über Chlorcalcium getrocknet und im trockenen Luftstrome, schliesslich im Exsiccator verdunstet. 10 g Silbersalz geben 4 g ganz reines Nitrosourethan.

Nitrosourethan, durch Verdunsten der Ätherlösung hinterlassen, bildet gelbe, harte, krystallinische Krusten, die sich zu einem weichen Pulver verreiben lassen. Aus Ligroin krystallisiert es in schönen Nadeln. Es schmilzt bei 51°—52° unter völliger Zersetzung und massenhafter Bildung von Aldehyd; die Zersetzung beginnt schon bei 40°. Beim Mischen mit Kupferoxyd zersetzt es sich; es wurde deshalb in zwei Schiffchen verbrannt. Wegen der leichten Abspaltung von Aldehyd, welcher durch den ganzen Verbrennungsapparat hindurch destilliert, gelang es nicht, scharfstimmende Zahlen zu erhalten.

I. { 0,2200 g gaben 46,0 ccm Stickstoff bei 11,5° und 720 mm,
  { 0,2301 g gaben 0,0996 g H_2O und 0,2550 g CO_2.

II. 0,1699 g gaben 0,0762 g H_2O und 0,1883 g CO_2.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NHNO$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	30,50	30,22	30,23
H	5,09	4,81	5,00
N	23,73	23,54	—

Salze des Nitrosourethans.

Nitrosourethan reagiert stark sauer; seine Alkalisalze reagieren neutral, wenigstens in frisch bereiteten Lösungen. Nach wenigen Minuten zeigt sich eine geringe Gasentwicklung und die Lösungen reagieren dann schwach alkalisch; sie zersetzen sich ziemlich rasch.

Das Silbersalz ist ein gelbes Pulver, welches in trockenem Zustande ziemlich beständig ist. An der Luft zersetzt es sich in wenigen Tagen. Beim Erhitzen explodiert es, jedoch nicht durch Schlag oder Reibung. Es ist in Wasser unlöslich, leicht in Ammoniak und Salpetersäure, schwierig in Essigsäure.

0,3130 g gaben 0,1508 g Ag.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NAgNO$:	Gefunden:
Ag 48,00	48,18

Das Kaliumsalz wurde aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Chlorkalium erhalten; beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure hinterblieb es in langen gelben Nadeln, welche beim Erhitzen sowie schon durch Reiben äusserst heftig explodierten. Sowohl das Kalium- wie das Natriumsalz vermögen in wässeriger Lösung Chlorsilber aufzulösen; dasselbe fällt dann beim Ansäuern aus. Daher war das so erhaltene Kaliumsalz durch Chlorsilber verunreinigt und wurde nicht analysiert.

Das Ammoniaksalz fällt aus beim Einleiten von Ammoniak in die Ätherlösung des Nitrosourethans in schönen gelben krystallinischen Blättern, die bald in ein Pulver zerfallen. Es schmilzt je nach dem Erhitzen zwischen 105°—120° unter heftiger Zersetzung. In wässeriger Lösung ist es schwach dissoziiert; überschichtet man die Lösung mit Äther, so färbt sich der Äther gelb. Beim Mischen mit Kupferoxyd zersetzt sich das Salz.

Nitrosourethan ist in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Aceton sehr leicht löslich, in Wasser schwieriger. In Ligroin ist es wenig löslich, etwas leichter bei gelindem Erwärmen. Mit Eisenvitriol und Natronlauge gibt es keine Färbung. Mit Schwefelsäure und Phenol liefert es die Liebermann'sche Reaktion.

Die wässerige Lösung des Nitrosourethans zersetzt sich ziemlich rasch; von Alkalien und Mineralsäuren wird es sofort unter heftiger Gasentwicklung zerstört. Der feste Körper ist einigermassen beständig, man muss ihn jedoch ebenso wie das Nitramid kühl und über Schwefelsäure aufbewahren. In einer geschlossenen Flasche zersetzt es sich sehr rasch unter massenhafter Bildung von Aldehyd.

Spaltungen des Nitrosourethans.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, zersetzt sich das Nitrosourethan in verschiedener Weise durch Alkalien und durch Säuren. Mit Alkalien verläuft die Spaltung quantitativ nach der Gleichung:

$$CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_5\end{matrix} = CO_2 + C_2H_5OH + N_2.$$

Die volumetrischen Bestimmungen wurden immer in einem kleinen Kolben im Kohlensäurestrom ausgeführt und die entwickelten Gase über Kalilauge aufgefangen.

0,1425 g mit verdünnter Kalilauge zersetzt, gaben 31,8 ccm Gas bei 13° und 715 mm Druck.

0,1528 g mit Sodalösung zersetzt, gaben 33,0 ccm Gas bei 13,3° und 709 mm Druck.

0,2231 g, mit Barytwasser gefällt, gaben 0,3953 g $BaCO_3$.

Berechnet für $CO_2NHNOC_2H_5$:		Gefunden:	
N_2	23,73	24,75	23,76
CO_2	37,3	39,5	

Nach weiteren qualitativen Versuchen ist das Gas reiner Stickstoff; es enthält keinen brennbaren Bestandteil und gibt kein Ammoniak beim Überleiten mit Wasserstoff über Palladiumasbest.

Mit Säuren, oder beim Erwärmen der wässerigen Lösung, verläuft die Zersetzung nach der Gleichung

$$2CO\begin{matrix}NHNO\\OC_2H_5\end{matrix} = 2CO_2 + 2N_2 + C_2H_4 + H_2O + C_2H_5OH,$$

wie folgende Analysen bestätigen:

I. 0,1668 g gaben mit verdünnter Salzsäure 53,6 ccm Gas bei 13,5° und 715 mm Druck.

II. 0,1672 g gaben mit verdünnter Salzsäure 54,1 ccm Gas bei 10,5° und 716 mm Druck.

III. 0,1463 g gaben mit warmem Wasser 44,8 ccm Gas bei 10,5° und 716 mm Druck.

IV. 0,6420 g gaben mit warmem Wasser beim Durchleiten der Gase durch Kalilauge 0,2180 g CO_2.

V. 0,4928 g gaben ebenso 0,1747 g CO_2.

Berechnet für $2CO_2C_2H_5NHNO$		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$2N_2 + C_2H_4$ (Kubikcentimeter pro 0,1 g Substanz) :	35,60	35,60	36,40	34,45
		IV.	V.	
CO_2	37,3	34,0	35,5	

Folgende Analysen beweisen, dass das weitere halbe Volumen Gas wirklich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist; das Gas wurde

durch Zersetzung des Nitrosourethans mit Wasser erhalten. Es wurde in einer Hempel'schen Pipette mit Bromwasser geschüttelt:

I. 25,2 ccm Gas hinterliessen 17,2 ccm, eine Verminderung von 8,0
II. 28,0 ccm „ „ 19,4 ccm, „ „ „ 8,6
III. 25,0 ccm „ „ 17,2 ccm, „ „ „ 7,8

Berechnet für $^1/_3$ Volumen:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
33,3 %	31,8	30,7	31,2

Eine zweite Gasprobe gab folgende Zahlen:

I. 50,4 ccm hinterliessen 34,0 ccm, eine Verminderung von 16,4 ccm
II. 51,3 ccm „ 35,0 ccm, „ „ „ 16,3 ccm

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
33,3 %	32,6	31,8

Es muss bemerkt werden, dass Äthylenbestimmungen immer etwas niedrig ausfallen, wegen der Dampftension des Äthylenbromids.

Um zu beweisen, dass das vom Brom absorbierte Gas wirklich Äthylen ist, wurde es mit Sauerstoff verpufft.

20,0 ccm, mit Sauerstoff gemischt und explodiert, zeigten nach Absorption mit Kalilauge eine Volumverminderung von 27,0 ccm.

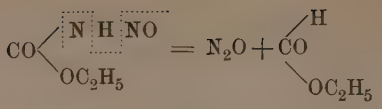
Berechnet für $^1/_3 C_2H_4$:	Gefunden:
26,4	27,0

Trotz der eigenthümlichen Reaktion zwischen zwei Äquivalenten Nitrosourethan ist dasselbe monomolekular:

I. 0,0728 g, in 25,605 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,12°.
II. 0,3347 g gaben 0,50° Erniedrigung.

Berechnet für $CO_2C_2H_5NHNO$:	Gefunden:	
	I.	II.
M 118	125	138

Das aus Wasser erhaltene Gas war immer stickoxydulhaltig; es wurde nicht versucht, die Menge dieses Bestandteils zu bestimmen; da es mit Wasserstoff und Palladiumasbest nur sehr wenig Ammoniak gab, konnte nicht sehr viel Stickoxydul vorhanden sein. Seine Entstehung kann man sich nur durch folgende Gleichung verständlich machen:



doch war in dem wässerigen Zersetzungsrückstande weder Ameisensäure noch irgend ein anderes Reduktionsprodukt der Kohlensäure aufzufinden.

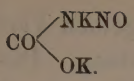
Die schon erwähnte Spaltung des Nitrosourethans in Urethan und salpetrige Säure erfolgt durch Zusatz von Mineralsäuren sowie beim Erwärmen der wässerigen Lösung und lässt sich leicht durch Jodkaliumstärkepapier nachweisen. Nach sehr kurzer Zeit verschwindet die salpetrige Säure vollständig.

Zur weiteren Kenntnis des Nitrosourethans seien folgende Reaktionen erwähnt: Durch weitere Reduktion geht es in den Hydrazinkohlensäureester über. Durch Oxydation mit essigsaurem Permanganat geht es unter ziemlich starker Zersetzung in Nitrourethan über. Von neutralem Natriumsulfit sowie von Bisulfit wird es in der Kälte unter starker Gasentwicklung zerstört. Von Schwefelwasserstoff wird es in wässeriger Lösung nicht angegriffen. Ammoniak führt es in wässeriger Lösung schon bei Zimmertemperatur in Urethan über; diese Reaktion ist dem Verhalten des Nitrourethans ganz analog, verläuft aber sehr viel schneller, in wenigen Minuten. Anilin führt es bei Zimmertemperatur langsam (in etwa 3 Tagen) in Phenylurethan über.

Es ist nicht gelungen, das Nitrosourethan in die Diazoform umzulagern. Nitrosourethanammonium kuppelt nicht mit R-salz noch mit Naphthionsäure, weder in alkalischer noch in essigsaurer Lösung. Salzsäuregas, in die trockene ätherische Lösung des Nitrosourethans eingeleitet, bewirkt vollständige Zersetzung, unter Bildung von Spuren salpetriger Säure. Die zurückbleibende Ätherlösung kuppelt nicht mit R-salz. Einleiten der Salzsäure in Ligroinlösung führt zum selben Resultat. Gegenwart von Acetylchlorid, um etwa entstandenes Wasser aufzunehmen, verhindert die Zersetzung nicht; das Acetylchlorid zersetzt das Nitrosourethan schon von selbst.

Verseifung des Nitrosourethans.

Behandelt man eine wässerige Nitrosourethanlösung mit überschüssigem methylalkoholischem Kali, so tritt ganz wie beim Nitrourethan Verseifung ein und es entsteht ein Körper, der höchst wahrscheinlich das nitrosocarbaminsaure Kalium ist:



Es gelingt nicht, diesen Körper rein zu erhalten, noch lässt sich eine genaue Vorschrift zu seiner Darstellung angeben: es ist zwar ein leichtes, geringe Mengen darzustellen, doch schwanken die Ausbeuten zwischen 0 und 75%. Man löst 1 g Nitrosourethan in einigen Tropfen Methylalkohol, versetzt mit 4 ccm Wasser, und giesst in etwa 30 ccm stark gekühlte methylalkoholische Kalilauge. Scheidet sich nach 10 Minuten nichts aus, so gibt man noch 5 ccm einer gesättigten methylalkoholischen Ätzlauge hinzu; nach weiteren 10 Minuten wiederholt man diese Zugabe. Man lässt noch eine Stunde unter sehr guter Kühlung stehen, saugt rasch ab, wäscht mehrmals mit absolutem Alkohol und bringt sofort in den Exsiccator. Man erhält bis zu 1 g eines gelblichen Pulvers. Die Zusammensetzung schwankt ebenso sehr wie die Ausbeute:

Berechnet für CO_2KNKNO:		Gefunden:		
K	46,99	44,61	45,48	44,48
N	16,87	13,46	—	—

Der Körper besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit Wasser, sowie auch unter anderen nicht näher gekannten Bedingungen äusserst heftig zu explodieren. Es war deshalb unmöglich, mehrere Stickstoffbestimmungen auszuführen; zweimal wurde das Zersetzungskölbchen sowie die damit verbundenen Glasröhren in Glasstaub verwandelt, obwohl nicht mehr als 0,2 g Substanz angewendet wurden: im ersten Falle wurde die Explosion durch Berührung mit absolutem Alkohol hervorgerufen, im zweiten Falle augenscheinlich durch trockene Kohlensäure, da ein scharf getrockneter Strom derselben den Apparat schon seit zwei Stunden passiert hatte; beim Einfüllen des trockenen losen Pulvers wurde das Gefäss zertrümmert.

Das Arbeiten mit diesem Kaliumsalz erheischt also grosse Vorsicht. Es explodiert schon bei Wasserbadtemperatur. An trockener Luft ist es ganz beständig; an feuchter Luft zersetzt es sich langsam. Auf Wasser oder auf konzentrierte Schwefelsäure geworfen, erfolgt heftige Explosion. Eine spontane Zersetzung der trockenen Substanz ist nicht beobachtet worden. Durch Befeuchten mit Äther und dann mit Alkohol wird das Salz ganz harmlos und man kann es dann mit Wasser oder Säure zersetzen.

Es wurden auch einige solcher Zersetzungen mit Essigsäure ausgeführt, um eventuell das Nitrosamid, NH_2NO, zu erhalten. Durch

Äther konnten Spuren einer gelben Verbindung herausgeholt werden; aber dieselbe war Nitrosourethan. Das nitrosocarbaminsaure Kalium scheint durch Nitrosourethankalium verunreinigt zu sein, wie auch die gefundenen Kaliumprozente andeuten. Das Nitrosamid konnte nicht aufgefunden werden. Es sei noch erwähnt, dass es nicht gelungen ist, bei dem nitrosocarbaminsauren Kalium die Liebermann'sche Reaktion zu erhalten. Wahrscheinlich erfolgt die Spaltung ausschliesslich im Sinne der Explosion.